

CURABLE AUTODEPOSITION COATING FILM, AUTODEPOSITION COMPOSITION, COATED METAL SUBSTRATE, AND METHOD FOR FORMING COATING FILM ON METAL SUBSTRATE

Publication number: JP2003176449

Publication date: 2003-06-24

Inventor: BAMMEL BRIAN D

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:






- international: B05D1/18; B05D7/14; B32B15/092; C08G18/53;
C08G18/79; C08G18/80; C09D5/08; C09D163/00;
C09D163/02; C09D175/04; B05D1/18; B05D7/14;
B32B15/08; C08G18/00; C09D5/08; C09D163/00;
C09D163/02; C09D175/04; (IPC1-7): C09D175/04;
B05D1/18; B05D7/14; B32B15/08; C09D163/00;
C09D163/02

- European: C08G18/53B; C08G18/79K; C08G18/80H4D;
C09D5/08D

Application number: JP20020238013 20020819

Priority number(s): US20010944267 20010831

Also published as:

 WO03020807 (A1)
 US6723765 (B2)
 US6525112 (B1)
 US2003143405 (A)
 KR20030019265 (A)

Report a data error he

Abstract of JP2003176449

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an autodeposition coating material composition and to provide a method for forming a coating film on a metal substrate through the autodeposition of the coating material composition.

SOLUTION: An autodeposition composition for forming a polymer coating film having reduced gloss is produced by using a resin bearing at least one hydroxy group and at least one epoxy group in one molecule, a low-temperature crosslinking agent and a high-temperature crosslinking agent. The resin and the low-temperature crosslinking agent are used to form a reactive prepolymer, which is mixed or emulsified with the high-temperature crosslinking agent thereby the autodeposition composition is prepared. In another method, a hybrid crosslinking agent bearing free isocyanate group that is reactive with the above resin at a relatively low temperature and bearing at least one functional group that is only reactive with the resin at a relatively raised temperature can be used for the formation of the autodeposition composition. The polymer coating film formed by autodeposition on the metal substrate is matte-finished with high resistance to surface defects.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

【物件名】

刊行物2

刊行物2

【添付書類】

16 014

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-176449

(P2003-176449A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 D 175/04	Z A B	C 0 9 D 175/04	Z A B 4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/18		B 0 5 D 1/18	4 F 1 0 0
7/14		7/14	Z 4 J 0 3 6
B 3 2 B 15/06		B 3 2 B 15/06	S
C 0 9 D 183/00		C 0 9 D 183/00	

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-238013(P2002-238013)
 (22) 出願日 平成14年8月19日 (2002.8.19)
 (31) 優先権主張番号 09/944, 267
 (32) 優先日 平成13年8月31日 (2001.8.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000229587
 日本バーカライジング株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目16番1号
 (72) 発明者 ブライアン D. バメル
 アメリカ合衆国、ミシガン 48307, ロ
 ケンステア ヒルズ、パークランド ド
 ライブ 447
 (74) 代理人 100091856
 弁護士 坂口 昇哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化自己析出皮膜、自己析出組成物、被覆金属基体及び皮膜形成方法

(57) 【要約】

減じられた光沢の重合体皮膜のための自己析出組成物が、1分子当たり少なくとも1つの水酸基及び少なくとも1つのエポキシ基を有する樹脂、低温架橋剤及び高温架橋剤を用いて製造される。該樹脂と該低温架橋剤から反応性プレポリマーを生成し、このものはいずれも高温架橋剤と混合もしくは乳化して自己析出組成物を形成する。別法として、比較的低い温度で該樹脂と反応し得る遊離イソシアナト基と比較的に高められた温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基とを有するハイブリッド架橋剤を用いることができる。析出させ硬化させて得られる皮膜は、表面欠陥に抵抗性である艶消し仕上げとなっている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1分子当たり1以上のエポキシ基及び1以上の水酸基を有する樹脂と (b) 1以上の架橋剤であって、該架橋剤の少なくとも1つは、1分子当たり、第1の温度で該樹脂の水酸基と反応し得る2以上の遊離イソシアナト基を有し、また該架橋剤の少なくとも1つは、1分子当たり、第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る1以上の官能基を有する架橋剤との反応生成物を含有する、硬化し自己析出した皮膜。

【請求項2】 該樹脂が、多価フェノールのグリシジルエーテル、可溶性エポキシ樹脂、及び、1分子当たり、水酸基、カルボン酸、カルボン酸無水物及びそれらの組*

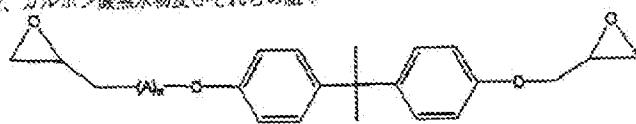
*合せから選ばれる少なくとも2つのエポキシ反応性基を有する連鎖延長剤を反応させることによって得られる請求項1記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項3】 多価フェノールがビスフェノールAである請求項2記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項4】 可溶性エポキシ樹脂がカルダノールから導かれるグリシジルエーテルである請求項2又は3記載の硬化し自己析出した皮膜。

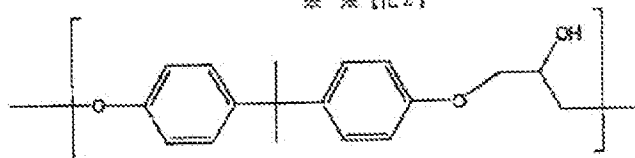
【請求項5】 連鎖延長剤が多価フェノールである請求項2〜4のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項6】 該樹脂が化学式【化1】



(式中、Aは

※ ※【化2】



を表し、nは1〜50の整数を表す)で表される請求項1〜5のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項7】 第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る官能基の少なくとも1つがブロックイソシアナト基である請求項1〜6のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

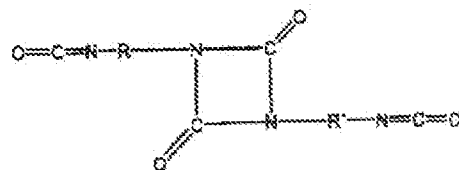
【請求項8】 少なくとも1つの架橋剤が1分子当たり2以上のブロックイソシアナト基を有する請求項1〜7のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項9】 少なくとも1つの架橋剤が脂肪族及び芳香族ポリイソシアネートよりなる群から選ばれる請求項1〜8のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項10】 第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る官能基の少なくとも1つが、アミン、アミド、イミン、チオール、ヒドロキシ、カルボキシル、カルボン酸無水物及びそれらの組合せよりなる群から選ばれる請求項1〜9のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項11】 架橋剤の少なくとも1つが

【化3】



(式中、R及びR'は独立に脂肪族基、脂環式基、アルキル芳香族基又は芳香族基から選ばれる)なる構造を有する請求項1〜10のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【請求項12】 a 水、b (i) 少なくとも1つのエポキシ基及び第1の温度で遊離イソシアナト基と反応し得る少なくとも1つの水酸基を有する樹脂と (ii) 該第1の温度で該水酸基と反応し得る遊離イソシアナト基を有する低温架橋剤との反応生成物よりなる反応性プレポリマー、及びc 該第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該反応性プレポリマーと反応し得る高温架橋剤を含有する自己析出組成物。

【請求項13】 a 水、及びb (i) 少なくとも1つのエポキシ基及び第1の温度で遊離イソシアナト基と反応し得る少なくとも1つの官能基を有する樹脂と (ii) 該第1の温度で該樹脂と反応し得る少なくとも2つの遊離イソシアナト基及び該第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基の両方を有するハイブリッド架橋剤との反応生成物よ

(3)

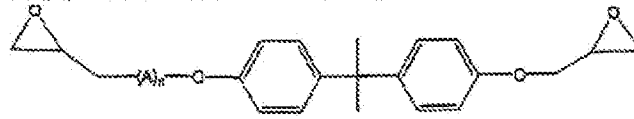
特願2003-176449

3

りなる反応性プレポリマーであって、該第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る官能基の少なくとも1つを未反応の形態で有する反応性プレポリマーを含有する自己析出組成物。

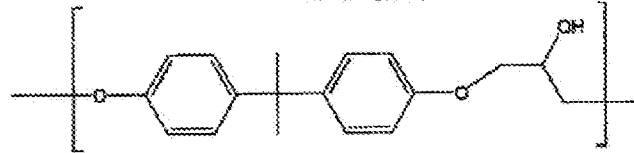
【請求項14】 樹脂が、多価フェノールのジグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂、可溶性エポキシ樹脂、及び水酸基、カルボン酸、カルボン酸無水物及びそれらの組合せから選ばれる少なくとも2つのエポキシ反応性基を含有する連鎖延長剤を反応させることによって得られる請求項12又は13記載の自己析出組成物。

*10 【化4】



(式中、Aは

※【化5】



を表し、nは1〜50の整数を表す)で表されるエポキシ樹脂である請求項12〜17のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項19】 乳化剤、自己析出促進剤、着色剤、難燃剤、均展剤及びそれらの組合せよりなる群から選ばれる少なくとも1つの成分をさらに含有する請求項12〜18のいずれかに記載の自己析出組成物。

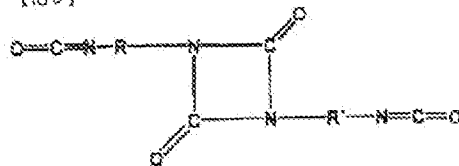
【請求項20】 低湿架橋剤がMDI、TDI、HMDI、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項12、及び低湿架橋剤を用いる場合の請求項14〜19のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項21】 高温架橋剤が1以上のブロックイソシアナト基を有する請求項12、及び高温架橋剤を用いる場合の請求項14〜20のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項22】 該第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基がウレチオン基である請求項13、及びハイブリッド架橋剤を用いる場合の請求項14〜19のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項23】 ハイブリッド架橋剤が

【化6】



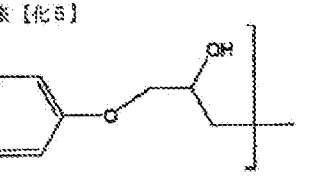
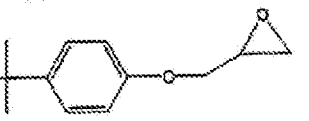
*【請求項15】 エポキシ樹脂がビスフェノールAのジグリシジルエーテルである請求項14記載の自己析出組成物。

【請求項16】 可溶性エポキシ樹脂がカルダノールから導かれるグリシジルエーテルである請求項14又は15記載の自己析出組成物。

【請求項17】 連鎖延長剤が多価フェノールである請求項14〜16のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項18】 樹脂が一般化学式

【化4】



(式中、R及びR'は独立に脂肪族基、脂環式基、アルキル芳香族基又は芳香族基から選ばれる)の構造を有する請求項13、及びハイブリッド架橋剤を用いる場合の請求項14〜19及び22のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項24】 該第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基がブロックイソシアナト基である請求項13、及びハイブリッド架橋剤を用いる場合の請求項14〜19、22及び23のいずれかに記載の自己析出組成物。

【請求項25】 請求項12〜24のいずれかに記載の自己析出組成物によって被覆された金属基体。

【請求項26】 金属基体上に皮膜を形成させる方法であって、該金属基体を請求項12、及び高温架橋剤を用いる場合の請求項14〜21のいずれかに記載の自己析出組成物と、該金属基体上に反応性プレポリマーと高温架橋剤とからなる層を形成させるのに有効な時間、接触させ、ついで該層を硬化させて該皮膜を形成させることを特徴とする方法。

【請求項27】 金属基体上に皮膜を形成させる方法であって、該金属基体を請求項13、及びハイブリッド架橋剤を用いる場合の請求項14〜19及び22〜24のいずれかに記載の自己析出組成物と、該金属基体上に反応性プレポリマーからなる層を形成させるのに有効な時間、接触させ、ついで該層を硬化させて該皮膜を形成させることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

50 【0001】

【発明の分野】本発明はエポキシ樹脂をベースとする自己析出塗料組成物(*autodeposition coating composition*)、及び該組成物の金属基体(*metallic substrates*)上に自己析出した皮膜(*coatings*)を形成するための使用に関する。

【0002】

【発明の背景】自己析出は銅について約30年間工業上利用されており、今ではその使用については良く確立されている。この詳細については、例えば、米国特許第3,592,699号公報(Steinbrackerら)、第4,103,817号及び第4,178,400号(以上、Lochell)、第4,180,603号(Howell, Jr.)、第4,242,379号及び第4,243,704号(以上、Hallら)、第4,289,826号(Howell, Jr.)及び第5,342,694号(Ahmed)並びに第5,500,460号(Ahmedら)の各公報参照。これらの特許の開示を本明細書に参照によって加入する。

【0003】自己析出組成物は通常液体の形態、すなわち通常水溶液、水性エマルジョンもしくは水懸濁液の形態にあり、そこに入れられた対象物(*objects*)の活性金属表面は、金属対象物が浴中に長い時間止まるほど厚さを増す。粘着性の樹脂もしくは重合体の皮膜(*film*)によって被覆されるが、活性金属と接触していない場合には、該液は樹脂や重合体の自然に起こる沈殿や凝集(*flocculation*)に対し長時間安定である。「活性金属」は、該液体溶液もしくは分散液に入れたときに、実質的速度において自然に溶解し始める金属として定義される。かかる組成物、及びかかる組成物を用いて金属表面に皮膜(*coating*)を形成させる方法は当業界において共通に表示されており、本明細書においては、「自己析出」もしくは「自己析出(性)」組成物、分散液、エマルジョン、懸濁液、浴、溶液、処理、方法等の用語として表示する。自己析出は、非常に良く似た粘着性の皮膜(*films*)を生ずるが被覆される金属や他の対象物を、腐食が起るために、直流電気の電源に接続することを要する電着者としてしばしば対比される。しかし、自己析出ではかかる外部電源は用いない。

【0004】自己析出塗料がこれまでに製造されてきた1つの方法は、エポキシ樹脂、架橋剤、任意的な添加剤、及び溶媒を含有する混合物を乳化することである。乳化された樹脂粒子としての自己析出組成物を得る。自己析出処理において用いるときに、該組成物は、硬化して、光沢に優れた重合体皮膜を形成する。しかしながら、かかる皮膜は、くぼみ(*craters*)、端部引戻し(*edge pullback*)、基体表面上の特定の物質の存在によって引き起こされる他の欠陥(*defects*)等の皮膜欠陥(*coating defects*)に対して敏感である(鏡面に再現(表現)する)。

【0005】金属表面、特に亜鉛含有表面、さらには特

に亜鉛メッキ鋼もしくはそのペリエーションの表面のピンホール、欠陥(*blisters*)及び他の形態の表面欠陥(*surface defects*)に対してより抵抗性の自己析出皮膜を形成し得る組成物及び使用方法が望まれている。

【0006】さらに、通常のエポキシ樹脂ベース自己析出組成物は、硬化すると、通常、光沢のある表面皮膜を生成する。しかしながら、この技術の最終利用者のすべてが光沢のある表面を望むわけではない。通常の光沢のある皮膜を光沢のないもしくはやや光沢のある表面に変えるには、さらなる処理工程や添加剤が一般に必要となるが、かかるさらなる工程や添加剤を使用することは避けられるなら避けるのが好ましい。

【0007】

【発明の概要】本発明の目的は、くぼみ、端部引戻し及び特定の物質の存在によって引き起こされる欠陥に対して抵抗性のある、自己析出塗料組成物を提供することである。本発明の別の目的は、硬化する際に、減じられた光沢を有する自己析出皮膜を形成する自己析出方法を提供することである。

【0008】本発明のこれら及び他の目的に従うと、本発明の、好ましくはエマルジョンもしくは分散液の形態にある、自己析出組成物は、(a)反応性水酸基及び反応性エポキシ基(*epoxide groups*)の両方を有する樹脂と遊離イソシアナト基を有する反応性第1架橋剤との第1の温度での反応によって生成する、架橋し得る反応生成物、及び(b)該反応生成物と第2のより高い温度でのみ反応し得る第2架橋剤を含有する。第2の温度は第1の温度より少なくとも50℃高いのが好ましく、少なくとも75℃高いのがより好ましい。遊離イソシアナト基と水酸基及び/又はエポキシ基と高められた温度でのみ反応し得る部分(*moieties*)との両方を有し、したがって上記した第1及び第2の架橋剤の両方の機能を果たすハイブリッド架橋剤も用い得る。

【0009】本発明の自己析出組成物は、耐久性があって、くぼみ、端部引戻し及び処理表面上の特定の物質の存在に起因する欠陥に抵抗性である、減じられた光沢の樹脂皮膜を形成するのに用いることができる。かかる自己析出組成物を用いることによって、耐久性で耐食性の表面を有し、さらなる塗膜(*coatings, paints*)等を有していてもよい金属物品を製造することができる。

【0010】

【詳細な説明】本発明の自己析出組成物及び使用方法は、同じ分子中に、(i)1以上のエポキシ基、及び(ii)室温〜少し高められた温度までの温度で遊離イソシアナト基と反応し得る1以上の水酸基を有する樹脂をベースとする。上記両タイプの機能の使用により、低温反応における水酸基と第1架橋剤との初期反応(*preliminary reaction*)によって、出発樹脂成分に比して高められた分子量を有する反応性プレポリマー成分を生成させることができる。本発明の1態様においては、この反

(5)

特願2003-176449

3

応性プレポリマーを（高められた温度でのみ該プレポリマーと反応し得る官能基を有する）第2架橋剤と混合もしくは乳化し、これを自己析出条件下に自己析出させて樹脂皮膜を形成させ、ついで加熱によって硬化させる。

本発明の別の態様においては、第1架橋剤と第2架橋剤の両方の特徴を有するハイブリッド架橋剤を用いる。硬化工程における高められた温度により、該反応性プレポリマーと第2架橋剤との間の（又はハイブリッド架橋剤を用いる場合は、該反応性プレポリマーの個々の分子の間の）架橋反応が引き起こされ、それによって、表面清浄化における小さな欠陥に抵抗性で、かつ低い収縮及び縮退引戻しを示し、硬化された光沢を有する自己析出皮膜が形成される。

【0011】樹脂

本発明で用いられる反応性プレポリマーは、イソシアナト基と反応し得る1以上の水酸基を有する1以上のエポキシ樹脂をベースとすることができる。かかるエポキシ樹脂は周知物質であり、例えば、The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Second Edition)

（重合体の科学及び工学の百科事典（第2版））の第6巻の“Epoxy Resins”と名付けられた章に記載されている。好ましくは、用いるエポキシ樹脂は、1分子当たり、（低反応性のための）1以上の水酸基及び約2つのエポキシ基を有する。

【0012】エポキシ樹脂は、しばしば、1, 2-エポキシ部分が付いている、中心有機部分のタイプによって記述される。かかる中心部分の非制限的例示は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及びビスフェノールの*

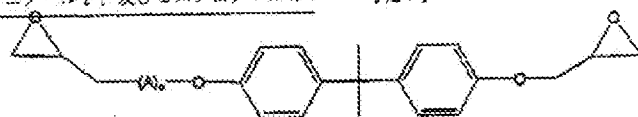
1つもしくは2つの-OH部分が等数の-NH₂部分に置き代わったそれらの類似体；ホルムアルデヒドとフェノール及び置換フェノール及びそれらのアミノ類似体とのノボラック縮合物であって、少なくとも2つの芳香族を有するもの；トリアジン；ヒダントイン；及び少なくとも2つのヒドロキシル及び/又はアミノ部分を有する他の有機分子から導かれるものであり、それぞれにおいて、得られるエポキシ樹脂は、分子中に、親分子中のヒドロキシル及び/又はアミノ部分から削除される水素原子と同等のエポキシ部分を有する。任意的に、該1, 2-エポキシ部分は上述の中心部分から、1以上の、好ましくは1つのメチレン基分、離れていてもよい。かかるモノマー同士のオリゴマー又はかかるモノマーと少なくとも2つのヒドロキシル及び/又はアミノ部分を有する他の有機分子とのオリゴマーも中心有機部分として役立つ。

【0013】本発明に用いるエポキシ樹脂は、（多価フェノール中特に好ましいものである）ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カデコール、レゾルシンノール等の多価フェノールのグリシジルエーテルを包含する。

【0014】主として経済性及び商業上の入手容易性から、本発明においては、ビスフェノールAから導かれるエポキシ樹脂を用いるのが一般に好ましい。より特定のには、本発明で用いられるエポキシ部分含有分子は、好ましくは、下記一般化学式を有する：

【0015】

【化7】

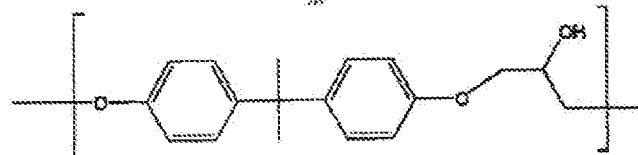


【0016】（式中、Aは

【0017】

※【化8】

※



【0018】を表し、nは0から50の整数を表す）。かかるエポキシ樹脂を本発明の樹脂成分として直接用いる場合には、nは、各分子が少なくとも1つの水酸基を有するように、約1-30の範囲内の整数であることが好ましい。商業上入手し得るこのタイプのエポキシ樹脂は、通常、やや異なるn値及びエポキシ基数を有する分子の混合物である。用いるエポキシ樹脂混合物は、好ましくは約350-約5000の範囲の、より好ましくは約400-約3000の範囲の数平均分子量を有する。

該エポキシ樹脂混合物における1分子当たりのエポキシ基の平均数は1.7-2.5の範囲にあることが好ましく、1.9-2.1の範囲にあることがより好ましい。該エポキシ樹脂混合物はn=0である樹脂分子を含有することができる。

【0019】本発明の樹脂成分として特に有用なものは、係属中の米国出願09/578,935（出願日：2000年5月25日）に記載したような、鎖延長したエポキシ樹脂であり、その開示を参照によって本明細書

に加入する。

【0020】 鎖延長したエポキシ樹脂においては、鎖延長剤を用いて個々のエポキシ樹脂分子をそれらのエポキシ基を通して反応させて、平均分子量において出発エポキシ樹脂より大きい重合体を形成させる。本発明のこの態様においては、出発エポキシ樹脂は比較的低いエポキシ当量（例えば、約75〜約400）を有することができる。出発エポキシ樹脂として用いるのに、ビスフェノールAのグリシジルエーテルが特に好ましい。理由はよく分からないが、エポキシ樹脂をこのように「前反応させる」(prereacting)ことにより、単に未反応形態の該エポキシ樹脂の分散液を用いる場合に比して、最終自己析出皮膜の品質及び性能が改善される。このことは、エポキシ樹脂の少なくとも1つが可溶性エポキシ樹脂である場合に、特に言えることである。

【0021】 「可溶性エポキシ樹脂」(flexibilizing epoxy resin)は、それ自身とジエチレントリアミン (DETA) とによって硬化する際に、ジェロメーターショーアDの読みが45以下であるエポキシ樹脂として定義することができる。適当な可溶性エポキシ樹脂は、1分子当たり、少なくとも1つのエポキシ基と、硬化した自己析出皮膜の可溶性を増加させることができる1以上の基を有する化合物を包含する。上記可溶性を増加させることができる基としては、例えば、長い脂肪族鎖（例えば、 $-(CH_2)_n-$ 、(式中、 n は好ましくは3より大であり、より好ましくは8より大である)で表されるポリメチレン鎖。該ポリメチレン鎖は可溶性エポキシ樹脂の主鎖及び/又は側鎖中に存在し得る。）、ポリエステル鎖（特に、脂肪族二酸とグリコールもしくはグリコールオリゴマーとの組合によって生成するもの）、ポリオキシアルキレン鎖（例えば、 $(CH_2)_n$ 、 $-CH_2-CH_2-O-$ 、(式中、 n は0〜3であり、 m は2もしくはそれ以上であり、 R はH又はアルキルである)で表されるポリエーテル鎖）等が挙げられる。特に好ましい可溶性エポキシ樹脂は、約350のエポキシ当量を有するカルダノール（長鎖不飽和炭化水素基が置換したフェノールであって、カシューナッツ油から得られる）から導かれる2官能性エポキシ樹脂である。

【0022】 本発明の1態様においては、好ましくは少なくとも100%、より好ましくは少なくとも200%の鎖延長によって、出発のエポキシ樹脂もしくは組み合わせたエポキシ樹脂の最初の平均分子量に比して、平均分子量が増加する。鎖延長剤は、かくして、例えば水酸基、カルボン酸、カルボン酸無水物等の該エポキシ基と反応し得る少なくとも2つの官能基を有しているべきである。本発明の1態様においては、鎖延長剤はビスフェノールA等の多価フェノールである。(Milliken Chemical)から入手し得る) SYNFAC 9009等のアルコキシル化多価フェノールも鎖延長剤として用い得る。適当な鎖延長剤として、さらに、アジピン酸等の

ジカルボン酸が挙げられる。

【0023】 本発明の1態様においては、ビスフェノールA等の多価フェノールのグリシジルエーテルを、1以上の、ポリメチレン、ポリエステルもしくはポリオキシアルキレンセグメント等の可溶性セグメントを有する鎖延長剤と組み合わせて用いる。例えば、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール（ヒドロキシ及び/又はカルボン酸末端）、ダイマー脂肪族、長鎖ジカルボン酸（例えば、デカン二酸）、長鎖ジオール（例えば、1, 12-デカンジオール）等を用いることができる。

【0024】 エポキシ樹脂に対する鎖延長剤の使用量は、本発明の自己析出皮膜の樹脂成分として用いられる、反応生成物に求められる割合（すなわち、鎖延長剤）の程度によって調整する。しかしながら、一般的には、エポキシ樹脂の量は、鎖延長剤の量に対してわずかな過剰から中程度の過剰に保つ。例えば、該エポキシ樹脂中のエポキシ基の当量は該鎖延長剤中の活性水素基の当量より約5%〜約50%大きくする。かくして生成した反応生成物は未反応のエポキシ基を有する（すなわち、反応生成物はエポキシ官能性である）。該反応生成物は、最初のエポキシ樹脂中に存在するか、鎖延長剤とエポキシ樹脂のエポキシ基との間の反応の結果生成した水酸基（ $-OH$ ）も有する。

【0025】 該エポキシ樹脂と鎖延長剤とを、求められる程度の割合及び鎖延長を引起すのに有効な温度及び時間、反応させる。例えば、本発明の1態様においては、出発エポキシ樹脂反応体のエポキシ当量が約75〜約400であるのに比して、反応生成物のエポキシ当量は少なくとも約1000、好ましくは少なくとも約1500の範囲になる。かかる条件は該成分の相対的反応性や他の要因によって変化するが、不当な実験をすることなく最適化できるであろう。

【0026】 反応時間を短縮し及び/又は反応温度を低くするために必要とされるならば、求められる、エポキシ基と鎖延長剤との反応を促進できる触媒、例えば、ホスフィン、アミン又は他の塩基性物質を用いることができる。反応はエポキシ樹脂と鎖延長剤の両方を溶解できる溶媒、例えば、不活性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素、ケトン）等の存在下で行うことができる。本発明のある態様においては、出発物質の一部が反応せずに残り、反応生成物を本明細書に記載する自己析出組成物に用いるときに、そのまま存在することがあるが、それでも問題ない。

【0027】 本発明の1つの最も好ましい態様においては、エポキシ樹脂と鎖延長剤から導かれる反応生成物を、該反応生成物の水エマルジョンを形成させるに先立って、調製する。1以上の有機溶媒への反応生成物の溶解を、1以上の乳化剤の存在下に、水と乳化させて、有機溶媒含有中間エマルジョンを調製する。この乳化工程で

(7)

特願2003-176449

11

用いる有機溶媒は、エポキシ樹脂と連鎖延長剤とを反応させるのに用いた有機溶媒と同じでも異なってもよい。架橋剤、凝集剤(coalescing agents)、流れ調節剤(均整剤)(flow control additives (leveling agents))等の他の望まれる成分も、有機(溶媒)相に予め溶解させた成分として又は該エマルジョンに別個に加えた成分として、該エマルジョンに入れることができる。好ましくは、該有機溶媒は、ついで、蒸留又は同様な方法によって、エマルジョンから除去する。

【0028】低湿架橋剤

上記したように、水酸基及びエポキシ基の両方を有する樹脂は、周囲温度〜やや高められた温度で、第1架橋剤と反応させる。第1架橋剤は該水酸基と反応して、それによって得られる反応性プレポリマーの、高められた温度に加熱した際に硬化して耐久性のある連続皮膜になる。能力に不当に影響を与えることなく、樹脂の分子量を増す。かくして、本発明の好ましい態様においては、いくつかの未反応水酸基が反応性プレポリマー中に残存するようにするため、NCO/OH比は約1より小さく、より好ましくは約0.5より小さくする。

【0029】本発明における第1架橋剤として有用なものは、好ましくは、1分子当たり、少なくとも2つの遊離イソシアナト基であって、エポキシ樹脂の水酸基と、100℃より低い温度、例えば、好ましくは15℃〜約90℃の範囲の、より好ましくは約15℃〜約80℃の範囲の、もっとも好ましくは18℃〜25℃の範囲の温度で、反応し得る遊離イソシアナト基を有する。本発明で使用するのに適した低湿架橋剤の例として、脂肪族及び芳香族ポリイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネートが特に好ましく、MDI、TDI、HMDI、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が特に好ましいものとして挙げられる。

【0030】望ましい場合には、反応性プレポリマーを生成させるために必要とされる樹脂と低湿架橋剤との間の低湿反応を容易にするために、1以上の触媒を添加することができる。適当な触媒の例として、可溶性金属触媒及びその塩等の公知のイソシアネート/ヒドロキシル反応の促進のための触媒が挙げられる。低湿架橋工程のための好ましい触媒は、アセチルアセトン亜鉛、オクタアルキルスタノキサン等のスタノキサン(stannoxane)、ジブチル錫ジラウレート、アセチル酢酸亜鉛、及びジブチル錫オキソド等のジアルキル錫オキソドを含む。

【0031】低湿架橋剤と該樹脂との反応によって、反応性プレポリマーが生成する。この反応性プレポリマーの少なくとも一部は1つの低湿架橋剤分子と水酸基とエポキシ基の両方を有する該樹脂の少なくとも2つの分子との反応によって生成した縮合生成物よりなる。かくしてこのプレポリマーは元の樹脂より大きい数平均分子量を有するが、第2架橋剤と高められた温度で反応し得

12

る。理論に導かれる訳ではないが、低湿架橋剤と樹脂との縮合によって処方物(formulation)の粘度が増し、したがって流動抵抗(resistance to flow)を増す。この結果、得られる自己析出組成物は、上塗りした際に、減じられた光沢のみならず、良好な端部被覆、くぼみ形成の低下及び微粒子不純物への抵抗という効果を示す。

【0032】高温架橋剤

本発明で用いる第2架橋剤は反応性プレポリマーのエポキシ又はヒドロキシ部分と本処理の硬化段階における高められた温度、例えば少なくとも100℃、でのみ反応する。好ましい高温架橋剤は、水酸基のみならず、自己析出組成物の比較的酸性の環境に置かれても反応性プレポリマー中に残存するかもしれない、損なわれていない(intact)エポキシ基とも反応すると考えられる。かかるエポキシ基の大部分もしくはすべては加水分解されて水酸基を生成するものと考えられる。さらに、エポキシ基がそのまま残ったとしても、エステル化、エーテル化、ウレタン形成等の架橋反応に利用し得る少なくともいくつかの水酸基は、通常、存在するであろう。

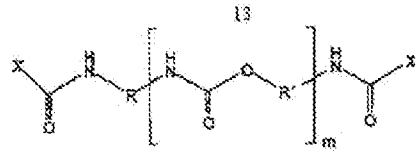
【0033】高温架橋剤は、好ましくは、加熱したときのみにエポキシ基及び/又は水酸基と急速に付加反応し得るが、100℃より低い温度ではかかる部分に対しては反応性をほとんどもしくはまったく示さない分子である。かかる架橋剤は当業界ではときに潜在性硬化剤(latent curatives)と称せられる。好ましい高温架橋剤の例は、(a)少なくとも2つの、エポキシ及び/又はヒドロキシ反応性官能基、例えばアミン、アミド、イミン、チオール、ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸無水物等を有する分子、及び(b)少なくとも2つのブロックイソシアナト基を有する分子を包含する。かかるブロックイソシアナト基においては、イソシアナト基は通常のブロッキング剤でブロックされているか又はウレチジオン構造(uretidione)の形成によって内部的にブロックされており、その結果、ブロックイソシアナト基は水酸基と室温では目に見えるほどの速度で反応しないが、100℃を超える温度に加熱するとブロックが外れてかかる基と急速に反応する。かかるブロックイソシアネートの例は米国特許第5,500,460号公報及び米国特許第6,095,806号公報に記載されており、それらの開示を参照によって本明細書に加入する。

【0034】簡単に記述すると、米国特許第5,500,460号公報及び米国特許第6,095,806号公報のブロックイソシアネートは一般式

【0035】

【化9】

50



【0036】(式中、X及びX'はそれぞれ独立に、アミン、アルコール、アミド又はオキシム分子からのもとも容易にイオン化される水素原子を除去することによって生成する1価の基であるか、又はX及びX'は互いに結合してウレチジオンを形成し、R及びR'はそれぞれ独立に、炭化水素から又は存在するすべての酸素原子がカルボニル基中にあるオキシ炭化水素から、同じ酸素原子に結合していない2つの水素原子を除去することによって導かれる、2価の炭化水素部分又は3価のカルボニル炭化水素部分であり、該2価の炭化水素部分又はカルボニル炭化水素部分には3〜20の炭素数を有し、芳香族及びカルボニル不飽和以外に不飽和を有さず、及びmは0〜20の整数、好ましくは1〜15の整数である。)で表される分子から選ばれる。

【0037】好ましくは同一であるか又は結合してウレチジオンを形成するブロッキング基X及びX'は、適当な脂肪族、脂環式、芳香族又はアルキル芳香族モノアルコール、モノアミド、モノアミン又はモノオキシムから導くことができる。120℃程度の比較的低い温度でのアンブロッキング(unblocking)が望まれる場合には、ケトキシムが特に有用である。160℃以上の温度でのみ実質的速度でのアンブロッキングが起こることが望まれる場合には、6-アミノヘキサン酸のラクタム及び/又はベンゾトリアゾールから導かれるような、より立体的に障害された及び/又はより酸に安定なブロッキング基が好ましい。

【0038】VESTAGON B1530なる商標の下にHuelsによって販売されている製品のような、イソホロンジイソシアネートをベースとした、γ-カプロラクタムでブロックしたイソシアネートの架橋剤としての使用は特に好ましい。ブロックイソシアネートタイプの架橋剤を用いる場合には、ブロックイソシアネート基/水酸基の比(NCO/OH)は、一般に、約0.05〜約1.2の範囲にあり、好ましくは約0.1〜約0.5の範囲にある。他の例として、ブロックヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)が挙げられる。

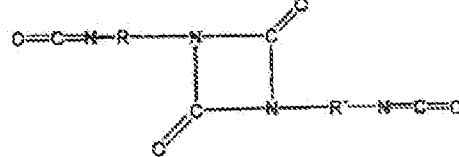
【0039】ハイブリッド架橋剤

本発明において特に好ましい架橋剤は、同一分子中に、少なくとも2つの、該樹脂中の水酸基と第1の比較的低い温度(例えば、100℃未満)で反応し得る遊離イソシアネート基と、少なくとも1つの(好ましくは少なくとも2つの)、該樹脂と第2の比較的高い温度(例えば、100℃を超える温度、好ましくは第1の温度より少なくとも50℃高い温度)でのみ該樹脂と反応し得る官能基との両方を有するハイブリッド架橋剤である。上述の

官能基は、100℃を超える温度でのみエポキシ基又は水酸基と反応し得る、アミン、アミド、イミン、チオール、ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸無水物、又は(もっとも好ましくは)ブロックイソシアネート基である。かかる架橋剤の1つとして一般式

【0040】

【化10】



【0041】(式中、R及びR'は独立に、炭素数1〜20の、脂肪族、脂環式、芳香族又はアルキル芳香族基から選ばれる)で表されるものが挙げられる。

【0042】このタイプの架橋剤は、例えばDESMONUR N 3400 (バイエル社から販売されているイソシアネート含有ヘキサメチレンジイソシアネートウレチジオン)を初めてとして、商業ソースから入手し得る。他のジイソシアネートのダイマーも使用に適している。ポリイソシアネート含有ウレチジオンを合成する方法は、例えば、米国特許第4,929,724号公報に記載されており、これを参照によって本明細書に加入する。本発明で使用できる他のタイプのハイブリッド架橋剤は、ウレタン含有ポリイソシアネート、イソシアネート基含有ポリイソシアネート、ビウレット基含有ポリイソシアネート、アロファネート(allophanate)基含有ポリイソシアネート、カルボジイミド基含有ポリイソシアネート等を含むが、これらに限定される訳ではない。ハイブリッド架橋剤は、自己折出組成物中の唯一の架橋剤として、又は低温架橋剤及び/又は高温架橋剤と組み合わせて用い得る。

【0043】ハイブリッド架橋剤と水酸基及びエポキシ基の両方を有する樹脂との反応は低温架橋剤について上述したと同様の条件の下に行う。かかる条件は、出発樹脂より大きい数平均分子量を有し、ハイブリッド架橋剤分子と少なくとも2つの樹脂分子との反応によって生成する種の少なくとも一部(at least a fraction of species)を有する反応性プレポリマーを与えるように選ばれる。

【0044】任意的成分

本発明において用いられる自己折出組成物は、反応性プレポリマーの生成の前に、生成中に又は生成の後に添加する。いくつかのさらなる成分を含有してもよい。かかる追加の物質は、(好ましくはアニオン性)界面活性剤もしくは乳化剤、自己折出反応の促進剤、充填剤、殺生物剤、泡剤剤、流れ調整剤(flow control agents)もしくは均質剤(leveling agents)、顔料、及び/又は着色剤を含む。望まれる場合は、トリアルキルベン

(9)

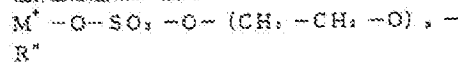
特願2003-176449

15

タンジオールイソブチレート、アルキルカルビトール等の1以上の凝集剤(coalescing agents)を、皮膜形成温度を低下させ、析出した樹脂粒子の凝集(coalescence)を容易にするために、用いることができる。未反応のエポキシ樹脂(すなわち、低溫架橋剤もしくはハイブリッド架橋剤と反応しなかったエポキシ樹脂)も、エポキシタイプのもしくはエポキシベースの樹脂以外の樹脂及び重合体と同様、存在していてもよい。これらの種々の成分の濃度は、米国特許第5,500,450号及び第5,096,806号公報及び米国出願第09/578,935号明細書に記載されたような、通常のエポキシ樹脂ベースの自己析出組成物中で用いられる対応成分の濃度に従って選ぶことができる。

【0045】分散した状態にあることが、すなわち、反応性プレポリマー又は該樹脂と1以上の架橋剤との反応生成物が水性媒体中に微粒子形態で分散していることが本発明の自己析出組成物のために特に好ましい。好ましくはかかる粒子は300nm未満の(より好ましくは、100〜250nmの)平均粒径を有する。かかる分散液の形成及び安定化に寄与させるべく、界面活性剤を用いることができる。本発明の分散液は、(参照によって本明細書に加入する)米国特許第6,096,806号公報に一般的に記載された処理技術を用いて調製できる。そこでは、第1段階で形成された初期分散液(preliminary dispersion)を、第2段階で、狭い口径を通して強制的に通液する2段階処理を用いている。

【0046】本発明での使用のために好ましいアニオン性界面活性剤は一般式



(式中、Mは1価のカチオン又はより高い価のカチオンの1価分(monovalent fraction)、好ましくはナトリウムもしくはアンモニウム、より好ましくはアンモニウムを要し、pは、好ましくは、与えられた順に好ましが増すものとして少なくとも2、3又は4である。正の整数であり、及びR⁻はアルキル又はアルキルアリール部分であり、より好ましくはアルキルフェノール部分を表す。それとは独立に、R⁻は好ましくは8〜30、より好ましくは15〜20の炭素数を有する。)で表されるエーテルサルフェートである。商業上入手し得る適当なアニオン性乳化剤はDowfax[®] 2A-1(アルキル化ジフェニルオキシドジスルホネートのナトリウム塩)、Aber[®] 26-5、Texapon[®] E-12及びPK-12、Rhodapex[®] CO-12 8、-433及び-435及びBP-100、-110、-115、-120及び-227、Dispenzil[®] AES-13、及びAerodol[®] OT(ジオクタルスルホコハク酸ナトリウム)を包含する。

【0047】もっとも好ましいアニオン性乳化剤はRhodapex[®] CO-436であり、このものはその供給者によって、スルホン化ノニルフェノールエポキシレートのアンモニウム塩であり、この活性成分を5.8%含有すると報じられている。活性アニオン性乳化剤の量は、組成物全

15

体に対して、好ましくは約0.1〜5質量%、より好ましくは約1〜3質量%の範囲である。

【0048】自己析出促進剤成分は、自己析出組成物と接触した活性金属表面から活性金属の溶解を引き起こすことができる、酸、酸化剤及び/又は錯化剤等の物質である。自己析出促進剤成分は、好ましくは、フッ化水素酸及びその塩、フルオロケイ酸及びその塩、フルオロチタン酸及びその塩、第二鉄イオン、酢酸、リン酸、硫酸、硝酸、過酸化水素、過酸、クエン酸及びその塩、及び酒石酸及びその塩よりなる群から選ばれる。より好ま

しくは、該促進剤は、(a)全量で少なくとも0.4g/Lのフッ素イオン、(b)少なくとも0.008g/Lの溶解した3価鉄原子、(c)該自己析出組成物に少なくとも1、5で約5以下のpHを与えるのに十分な量の水素イオンソース、及び、(d)適度に水素よりなる、フッ化水素酸はフッ素イオン及び適当なpHのソースとして好ましい。フッ化第2鉄はフッ素イオン及び溶解した3価鉄を供給し得る。HFとFeF₃よりなる促進剤が本発明での使用に特に好ましい。用いる促進剤は、自己析出組成物に、標準水素電極より酸化性である少なくとも100mVである酸化還元電位を与えるのに十分な、全体としての強さ及び量であるべきである。

【0049】顔料、充填剤成分又は可溶性着色剤は、一般に、他の自己析出液体組成物における同様な使用のために満足し得るものとして確立されている物質から、本発明の組成物のために選ぶことができる。適当な物質はカーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、ベンザニロー、及び/又はベンジンイエロー顔料等を包含する。

【0050】溶媒は、エポキシ樹脂、架橋剤及び加えられた成分を一掃にするための媒体として用いることができる。溶媒成分は、ある場合には凝集剤として作用し得るけれども、大抵の場合、最終自己析出組成物に望ましい特性を与えるのに寄与するとは考えられていない。しかし、好ましい溶媒は、単独で用いる場合、特に有効な凝集剤ではない。

【0051】溶媒成分はエマルジョンから減圧蒸留によって除去できる。しかし、溶媒は、多くの場合には、本発明の最終自己析出組成物の技術的利点を減じないので、自己析出組成物中にそのまま残しておいてもよい。かかる残留溶媒は、通常、自己析出処理の終りでの硬化段階における高められた温度の間に、追い出される。

【0052】もっとも好ましい溶媒は、(i)炭素数6〜10の芳香族炭化水素と(ii)炭素数3〜8のケトンとの混合物である。好ましくは、上記物質を混合するのに用いる溶媒の量は、水を除いた成分の合計質量の少なくとも10質量%である。もっとも好ましい溶媒はトルエン及びメチルイソブチルケトン(MIBK)であ

50

る。

【0053】本発明の自己析出組成物における凝集剤成分の存在は、一般に好ましい。好ましくは、この成分は、グリコール、好ましくは少なくとも1つの末端水酸基を有するグリコールのモノエーテル及びモノエステルから選ばれる。エチレングリコールのモノエーテルは容易に入手でき、かつ泡の減少(blistering reduction)に有効であるが、多くの地方における汚染防止法によって使用が制限されており、しかも本発明の生成物中に形成されているエマルジョンを不安定化する傾向が、プロピレングリコールモノエーテルより、あることが見出された。したがって、プロピレングリコールモノエーテル、特にプロピレングリコールのn-ブチル及びフェニルモノエーテルがこのクラスでは好ましい。グリコールモノエーテルを用いる場合、本発明の自己析出液組成物中でのその割合は、該組成物中の全固形分の、好ましくは約5〜約30%の範囲内であり、より好ましくは約18〜約25%の範囲内である。

【0054】モノエステルは、最終生成物において最大耐食性が求められる場合には、モノエーテルよりやや好ましが減少するが、一般的には、低い濃度で有効であり、したがって、経済性及び/又は最適な溶媒抽出基準への適応が最大耐食性より重要である場合には、好ましい。特に好ましいモノエステルは、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールモノ2-メチルプロピオネートである。この及び他のモノエステルは、使用する場合、自己析出液組成物の全体の、少なくとも0.5%の量で存在させるのが好ましく、約1〜10%の量で存在させるのがより好ましく、約3.5〜5%の量で存在させるのがより一層好ましい。

【0055】反応性プレポリマーの製造

この「プレポリマー」は、エポキシ基及び水酸基を有する上述の樹脂の1以上と低温架橋剤とを好ましくは100℃未満である第1温度で混合することによって製造できる。上述のごとく、第1温度は、好ましくは約15℃〜約50℃の範囲内であり、より好ましくは約15℃〜約30℃の範囲内であり、もっとも好ましくは約18℃〜約25℃の範囲内である。接触時間及び条件は樹脂と低温架橋剤とが(樹脂の分子量の増加によって示されるように)反応して目的とする「プレポリマー」反応生成物を生成するように選ぶべきである。ハイブリッド架橋剤は同様な条件下で樹脂と反応させることができる。スズ化合物等の当分野で既知のウレタン触媒を初めとする触媒をイソシアネート/樹脂反応を促進させるために用いることができる。

【0056】自己析出処理の操作

本発明の被覆処理は、好ましくは、(a) 活性金属表面を有する対象物と前記自己析出組成物とを、金属表面上に予め決められた厚さのプレポリマー皮膜(該皮膜は自己析出組成物の特定の他の成分、特に高温架橋剤を用

いる場合にはその架橋剤を含有していてもよい)を形成させるのに十分な時間、接触させ、(b) 被覆された金属表面を自己析出組成物との接触から離し、(c) 金属表面を水洗して、吸収されたが密着していない(madhered)、溶成組成物の成分の少なくとも幾分かを皮膜のより密着した部分から除去し、ついで(d) 水洗した表面を加熱して最終的な硬化皮膜を形成させる工程よりなる。理論に縛られる訳ではないが、湿った密着皮膜を加熱すると、分散液中に存在するプレポリマーと高温架橋剤とが反応して熱硬化性重合体マトリックス(thermoset polymeric matrix)を形成すると考えられる。

【0057】通常、自己析出組成物を塗布する前に、金属表面を脱脂し、水洗するのが好ましい。金属表面を洗浄し及び脱脂するための慣用の技術を、本発明のために用いることができる。水洗は流水にさらすことによって行うことができるが、通常、水中は、通常の周囲温度で、10〜120秒、好ましくは20〜60秒浸漬することによって行う。

【0058】金属表面と本発明の自己析出組成物とを接触させるには、いかなる方法も採用できる。例えば、浸漬(例えば、どぶづけ)、スプレー、ロール塗装等を包含する。通常、浸漬が好ましい。

【0059】活性金属表面と本発明の自己析出組成物との接触は、好ましくは約0.5〜約10分、より好ましくは約1〜約3分である。接触は、好ましくは約10〜約50μm、より好ましくは約18〜約25μmの最終皮膜厚さが得られるような時間行うのが好ましい。

【0060】任意に、形成された皮膜にさらなる望ましい反応を引き起こすことができるか又はかかる皮膜を修飾することができる試薬を、湿った被覆表面と大部分の自己析出組成物との間の接触の停止の後に用いるすずぎ水中に、含有させることができる。かかる試薬を、水のみでのすずぎの後で、湿った被覆と接触させることも可能である。本発明の自己析出組成物は、一般に、水道水又は脱イオン水を用いる簡単なすずぎの後に加熱して良好な品質の最終皮膜を与えることができる湿った被覆を生成させるが、硬化皮膜の耐食性は、2000年5月25日に出願された米国特許第09/578,935号及び2000年11月22日に出願された米国特許第00/52,799号明細書(これらはその実体を参照によって本明細書に加入する)に記載されたような、硝酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物を含有する水溶液を用いてすずぎにより、さらに改善することができる。

【0061】すずぎ後湿潤自己析出皮膜又はこれを任意に後処理した自己析出皮膜の最終加熱は、100℃より高い温度で行うのが好ましい。硬化温度は、高温架橋剤と又は該プレポリマー中のハイブリッド架橋剤残基のエポキシ及びヒドロキシル反応性官能基と、自己析出皮膜中に存在するエポキシ基及び/又は水酸基との反応を行うのに十分な程度に高くなければならない。皮膜を乾

(31)

特願2003-175449

20

19

焼し硬化させるための最終加熱温度は、一般に少なくとも約100℃～約300℃の範囲内の温度、好ましくは約130℃と240℃との間の温度とし、加熱時間は一般に約3～約60分、好ましくは約10～約30分とする。

【0062】加熱は、必要に応じ、多段階で行うことができる。例えば、約5～約15分続く第1段階においては、被覆基材を約55℃～約65℃のピーク温度に加熱して皮膚中に残存する水の大部分を瞬間蒸発させ（flash off）、約30～約50分続く第2段階においては、被覆基材を約175℃～約195℃のピーク温度に加熱する。後のピーク温度は、好ましくは、第1加熱段階の終了後約10分以内で到達させる。

【0063】一旦冷却すると、本発明の硬化皮膚は滑らかな光らない仕上げを示し、すべての端部で良好に被覆し、被覆端部からの「引戻し」(pullback)がほとんどもしくは全くない。理論に縛られる訳ではないが、反応性「プレポリマー」のより高い分子量によって、小さな表面欠陥と析出処理中の粒子とを架橋し、析出後すぎ及び乾燥/硬化処理を通して寸法的に整合性を保つのに十分な程度に、自己析出した樹脂の粘度が増加していると考えられる。

【0064】用途

本発明の自己析出組成物は、鉄、亜鉛、鉄合金及び亜鉛合金、及び、特に種々の部品、例えば、自動車シート部品、自動車部品（ショック・アブソーバー、ジャッキ、リーフ・スプリング、サスペンション部品、ブラケット等）、家具の部品（引出しレール等）等の露部分の表面を処理するのに用いることができる。自己析出組成物は、塗料及び表面塗料にさらされる屋内家具、例えば、*30

*ファイリングキャビネット、ファイリング棚、机等に特に適している。

【0065】以上説明した本発明の態様は、好ましいものの、さらに好ましいもの等も含め、以下の通り表すことができる。

(1)

(a) 1分子当たり1以上のエポキシ基及び1以上の水酸基を有する樹脂と (b) 1以上の架橋剤であって、架橋剤の少なくとも1つは、1分子当たり、第1の温度で該樹脂の水酸基と反応し得る2以上の遊離イソシアト基を有し、また架橋剤の少なくとも1つは、1分子当たり、第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る1以上の官能基を有する架橋剤との反応生成物を含有する、硬化し自己析出した皮膚。

【0066】(2) 該樹脂が、多価フェノールのグリシジルエーテル、可換性エポキシ樹脂、及び、1分子当たり、水酸基、カルボン酸、カルボン酸無水物及びそれらの組合せから選ばれる少なくとも2つのエポキシ反応性基を有する連鎖延長剤を反応させることによって得られる上記(1)記載の硬化し自己析出した皮膚。

(3) 多価フェノールがビスフェノールAである請求項2記載の硬化し自己析出した皮膚。

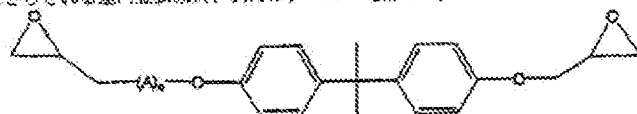
(4) 可換性エポキシ樹脂がカルダノールから導かれるグリシジルエーテルである上記(2)又は(3)記載の硬化し自己析出した皮膚。

(5) 連鎖延長剤が多価フェノールである上記(2)～(4)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膚。

(6) 該樹脂が化学式

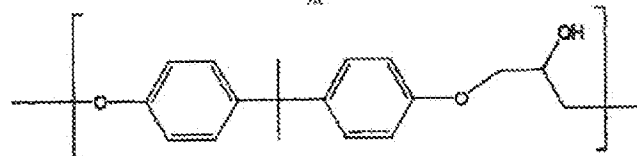
【0067】

【化11】



※【化12】

※



【0068】(式中、Aは

【0069】

【0070】を表し、nは1～50の整数を表す)で表される上記(1)～(5)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膚。

(7) 第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る官能基の少なくとも1つがブロックイソシアト基である上記(1)～(6)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膚。

(8) 少なくとも1つの架橋剤が1分子当たり2以上のブロックイソシアト基を有する上記(1)～

(7)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膚。

【0071】(9) 少なくとも1つの架橋剤が脂肪族及び芳香族ポリイソシアネートよりなる群から選ばれる上記(1)～(8)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膚。

50

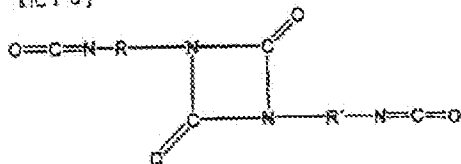
(10) 少なくとも1つの架橋剤がMDI、TDI、HMDI、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる上記(1)～(8)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

(11) 第1の温度よりも高い第2の温度でのみ架橋剤と反応し得る官能基の少なくとも1つが、アミン、アミド、イミン、チオール、ヒドロキシ、カルボキシル、カルボン酸無水物及びそれらの組合せよりなる群から選ばれる上記(1)～(10)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

(12) 架橋剤の少なくとも1つが

【0072】

【化13】

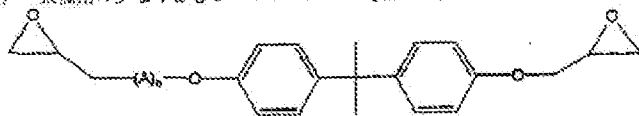


【0073】(式中、R及びR'は独立に脂肪族基、脂環式基、アルキル芳香族基又は芳香族基から選ばれる)なる構造を有する上記(1)～(11)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

(13) 架橋剤の少なくとも1つがウレチジオン構造を有する上記(1)～(12)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

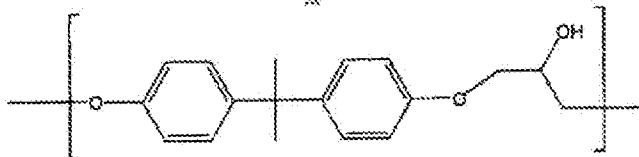
(14) 架橋剤の少なくとも1つがポリイソシアネートの二量体もしくは三量体によって得られる上記(1)～(13)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【0074】(15) 架橋剤の少なくとも1つがイソ*



【0078】(式中、Aは

【0079】



【0080】を表し、nは1～50の整数を表す)で表されるエポキシ樹脂である上記(18)～(22)のいずれかに記載の自己析出組成物。

(24) 乳化剤、自己析出促進剤、着色剤、凝集剤、均質剤及びそれらの組合せよりなる群から選ばれる少な

*シアナト基含有ウレチジオンである上記(1)～(14)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

(16) 金属表面と組み合わせられた上記(1)～(15)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

(17) 約5～50μmの厚さを有する上記(1)～(16)のいずれかに記載の硬化し自己析出した皮膜。

【0075】(18)

a 水、b (i) 少なくとも1つのエポキシ基及び第1の温度で遊離イソシアナト基と反応し得る少なくとも1つの水酸基を有する樹脂と(ii) 該第1の温度で水酸基と反応し得る遊離イソシアナト基を有する低温架橋剤との反応生成物よりなる反応性プレポリマー、及びc 該第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該反応性プレポリマーと反応し得る高温架橋剤を含有する自己析出組成物。

【0076】(19) 樹脂が、多価フェノールのジグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂、可溶性エポキシ樹脂、及び水酸基、カルボン酸、カルボン酸無水物及びそれらの組合せから選ばれる少なくとも2つのエポキシ反応性基を含有する連鎖延長剤を反応させることによって得られる上記(18)記載の自己析出組成物。

(20) エポキシ樹脂がビスフェノールAのジグリシジルエーテルである上記(19)記載の自己析出組成物。

(21) 可溶性エポキシ樹脂がカルダノールから導かれるグリシジルエーテルである上記(19)又は(20)記載の自己析出組成物。

(22) 連鎖延長剤が多価フェノールである上記(19)～(21)のいずれかに記載の自己析出組成物。

(23) 樹脂が一般化学式

【0077】

【化14】

※【化15】

※

くとも1つの成分をさらに含有する上記(18)～(23)のいずれかに記載の自己析出組成物。

(25) 低温架橋剤がMDI、TDI、HMDI、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる上記

23

(18) ~ (24) のいずれかに記載の自己析出組成物。

【0081】(26) 高温架橋剤が1以上のブロックトイソシアネート基を有する上記(18) ~ (25) のいずれかに記載の自己析出組成物。

(27) 反応性プレポリマー及び高温架橋剤が乳化もしくは分散した形態にある上記(18) ~ (26) のいずれかに記載の自己析出組成物。

(28) 上記(18) ~ (27) のいずれかに記載の自己析出組成物によって疎離された金属基体。

【0082】(29) 金属基体上に皮膜を形成させる方法であって、該金属基体を上記(18) ~ (27) のいずれかに記載の自己析出組成物と、該金属基体上に反応性プレポリマーと高温架橋剤とからなる層を形成させるのに有効な時間、接触させ、ついで該層を硬化させて該皮膜を形成させることを特徴とする方法。

(30) 自己析出組成物がさらに自己析出促進剤を含有する上記(29)記載の方法。

(31) 硬化を約130℃と240℃との間の温度で行う上記(29)又は(30)記載の方法。

【0083】(32)

a. 水、及びb. (i) 少なくとも1つのエポキシ基及び第1の温度で遊離イソシアネート基と反応し得る少なくとも1つの官能基を有する樹脂と (ii) 第1の温度で該樹脂と反応し得る少なくとも2つの遊離イソシアネート基及び該第1の温度よりも高い第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基の両方を有するハイブリッド架橋剤との反応生成物よりなる反応性プレポリマーであって、該第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る官能基の少なくとも1つを未反応の形態で有する反応性プレポリマーを含有する自己析出組成物。

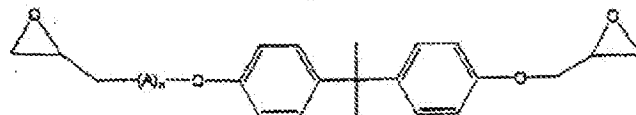
(33) さらに自己析出促進剤を含有する上記(32)記載の自己析出組成物。

(34) 該第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基がウレジオン基である上記(32)又は(33)記載の自己析出組成物。

(35) ハイブリッド架橋剤が

【0084】

【化16】



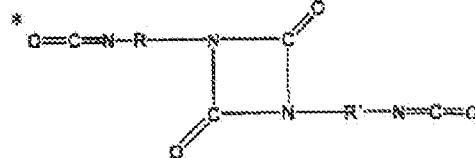
【0088】(式中、Aは

【0089】

(13)

特願2003-176449

24



【0085】(式中、R及びR'は独立に脂肪族基、脂環式基、アルキル芳香族基又は芳香族基から選ばれる)の構造を有する請求項32~34のいずれかに記載の自己析出組成物。

(36) ハイブリッド架橋剤をポリイソシアネートの二酸化又は三酸化によって得る上記(32) ~ (35) のいずれかに記載の自己析出組成物。

(37) 反応性プレポリマーが乳化もしくは分散した形態にある上記(32) ~ (36) のいずれかに記載の自己析出組成物。

(38) 該第2の温度でのみ該樹脂と反応し得る少なくとも1つの官能基がブロックトイソシアネート基である上記(32) ~ (37) のいずれかに記載の自己析出組成物。

【0086】(39) 該樹脂が、多価フェノールのジグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂、可溶性エポキシ樹脂、及び水酸基、カルボン酸、カルボン酸無水物及びそれらの組合せから選ばれる少なくとも2つのエポキシ反応性基を含有する連鎖延長剤を反応させることによって得られる上記(32) ~ (38) のいずれかに記載の自己析出組成物。

(40) エポキシ樹脂がビスフェノールAのジグリシジルエーテルである上記(39)記載の自己析出組成物。

(41) 可溶性エポキシ樹脂がカルダノールから導かれるグリシジルエーテルである上記(39)又は(40)記載の自己析出組成物。

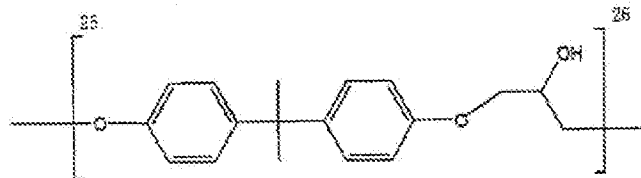
(42) 連鎖延長剤が多価フェノールである上記(39) ~ (41) のいずれかに記載の自己析出組成物。

(43) 樹脂が一般化学式

【0087】

【化17】

【化18】



【0090】を表し、 n は1～50の整数を表す）で表されるエポキシ樹脂である上記（32）～（42）のいずれかに記載の自己析出組成物。

（44） 乳化剤、自己析出促進剤、着色剤、凝集剤、均質剤及びそれらの組合せよりなる群から選ばれる少なくとも1つの成分をさらに含有する上記（32）～（43）のいずれかに記載の自己析出組成物。

【0091】（45） 上記（32）～（44）のいずれかに記載の自己析出組成物によって被覆された金属基体。

（46） 金属基体上に皮膜を形成させる方法であって、該金属基体を上記（32）～（44）のいずれかに記載の自己析出組成物と、該金属基体上に反応性プレポリマーからなる層を形成させるのに有効な時間、接触させ、ついで該層を硬化させて該皮膜を形成させることを特徴とする方法。

（47） 硬化を約130℃と240℃との間の温度で行う上記（46）記載の方法。

【0092】

【実施例1-1.2】

イソシアナト/ヒドロキシル（NCO/OH）比を変化させ、異なる溶媒剤を用いた、一連の、本発明の着色されていない（unpigmented）補給液組成物を調製した。これらの補給液組成物の各成分の（gでの）量を表1に掲げる。用いた各成分の内容を表1の脚注に示す。

【0093】補給液組成物は以下のようにして調製した。すなわち、脱イオン水及び界面活性剤をミキナーを備えた清浄な反応容器に入れ、20分間もしくは均質になるまでゆっくりと撹拌する。強力撹拌機、及び加熱、冷却及び真空蒸留能力を備え、不活性ガスで置換した第2の清浄な乾燥した反応容器に移す。樹脂溶液、高濃度補給剤及び/又はハイブリッド架橋剤、均質剤、凝集剤、及び触媒を入れる。混合物を撹拌下に35℃（±5℃）の温度に加熱し、その温度に、約1時間又はすべての成分が溶解するまで、維持し、ついで混合物を均質にした。低濃度補給剤を用いる場合は、この時点で混合物に加えることができる。ハイブリッド架橋剤の添加も処理のこの段階で行うことができる。

【0094】2つの容器の内容物をそれらの割合にしたがってポンプで汲み上げ、混合タンク中で混合して（blended）予備エマルジョンを形成させる。ついで予備エマルジョンを、連続2ガロン/分±0.05psi吐出し供給ポンプを用いて、2ガロン/分を55℃未満に冷却できる熱交換器を備えたマイクロ流動化装置（microfl

uidizer unit）に送り込む。形成された、好ましくは約150～約250nmの粒徑範囲を有するエマルジョンをポンプを用いて清浄な、乾燥した蒸留容器に入れる。蒸留容器の内容物を38℃（±2℃）に加熱し、メチルイソブチルケトン/水共沸混合物定数（azeotrope constant）の蒸留速度を保つのに十分な真空を適用する。蒸留はすべてのメチルイソブチルケトンが除去されるまで継続する。

【0095】実施例1.3-2.4

実施例1-1.2で調製した無着色補給液組成物を、表2に示すさらなる成分を添加することによって修飾して、91.5質量%の不揮発物を含有する着色補給液組成物を調製した。

【0096】実施例2.5-3.6

実施例1.3-2.4の着色補給液組成物を用いて、自己析出促進剤（the Surface Technologies Division of Henkel Corporationから入手し得る AUTOPHORETIC300 Starter）及び脱イオン水を含有する作業用自己析出組成物（working autodeposition compositions）を処方した。脱イオン水の67.5g部分をまず容器に入れた。ついで自己析出促進剤を添加し、完全に混合した。補給液の目的とする量を添加し、ついで残りの水を添加した。用いた水、補給液及び自己析出促進剤の量を表3に示す。

【0097】実施例3.7-4.6

実施例2.8-3.6に示した作業用自己析出組成物を用いて、ACT冷間圧延鋼0.4×12×0.26mm清浄、非脱出しAPR11721パネル上に自己析出皮膜を形成させた。パネルを、AUTOPHORETIC Cleaner 259（Henkel Surface Technologiesの製品）に120秒浸漬することによって清浄化した。該清浄化剤の濃度は30容量%（水道水で希釈）であった。該清浄化剤は88±5℃の温度に保持した。清浄化後、水道水及び脱イオン水を用いてパネルを60秒間すすいだ。清浄化パネルを実施例2.5-3.6の自己析出組成物と、室温（20-22℃）で90秒間、接触させ、ついで該自己析出組成物から引き離した。該塗装工程中、該自己析出組成物は300-400mV（LINEGUARD 101メーターの読み=100-300μA）の酸化還元値（redox value）に維持した。上記引離しから約30-60秒後に、パネルを水道水でのすすぎに60秒間付した。ついでパネルを反応すすぎ（reaction rinse）（46-49℃で60秒間浸漬）に付し、熱対流炉（185℃、40分）中で硬化させた。皮膜厚さは一般に約1ミル（mil）であった。

【0098】かくして得られた硬化皮膜の光沢度（表

(15)

特願2003-176449

27

28

4) は用いた遊離イソシアナト含有架橋剤の量に依存することが判明した。すなわち、DESMODUR N3400の量が、該自己折出組成物中に存在する水酸基の量と比較して、増加するにつれて、表面光沢が減少する（特に実施例3、7、40及び43と比較されたい）。これらの実施例は、また、ブロックイソシアナト基を有するが遊離イソ

* イソシアナト基を有さない架橋剤（例えば、VESTAGON BF1540）の添加によっては、硬化自己折出皮膜の表面光沢は、一般に、有意な影響を受けないことを示している。
【0099】
【表1】

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
遊離イソシアナト(1)	418.67	418.67	418.67	488.94	465.91	446.61	471.78	451.99	438.88	433.81	421.71	457.49
架橋剤A(2)	17.20	34.40	68.80	20.10	19.23	18.44	29.31	37.99	34.24	26.36	34.82	37.77
架橋剤B(3)	—	—	—	—	13.66	26.19	—	11.25	12.87	25.43	24.72	—(0)
架橋剤C(4)	17.37	18.40	20.72	20.38	20.31	20.32	30.30	28.31	28.31	20.32	20.32	20.30
架橋剤(5)	221.78	246.78	298.79	259.18	267.79	273.60	283.26	273.35	278.59	280.80	285.63	270.96
酸価(6)	0.67	0.71	0.80	0.78	0.75	0.72	0.78	0.75	0.75	0.72	0.72	0.78
酸価調整剤(7)	2.67	2.44	3.19	3.12	3.12	3.13	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12
界面活性剤(8)	13.06	13.90	15.58	15.28	15.27	15.28	15.28	15.27	15.27	15.28	15.28	15.28
脱イオン水	855.67	910.73	1220.92	1000	1000.44	1000.22	1000.00	1000.42	1000.42	1000.41	1000.78	1000.00
NCO/OH比 (当量比全体)	0.175	0.250	0.500	0.125	0.1875	0.250	0.1875	0.250	0.3125	0.3125	0.375	0.250

- (1) ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールA、及びCARBODUR MC-514 二官能性エポキシ樹脂 (Cardinal Corporation, Newark, New Jersey, USA から入手し得る；カシュー樹脂から得られる。長鎖不飽和炭化水素が置換したフェノールから得られる) の反応生成物の60%溶液 (固形分40%)、WPE (weight per epoxide) 値1650及びCPI 当量300の硬化反応生成物は米国特許第29573,935号 (出願日: 2000年5月25日) 及び対応するPCT公開WO 00/14328に記載されたようにして調製した。
- (2) DESMODUR N3400; Bayer, Pittsburgh, Pennsylvania, USA から入手し得るヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアナト含有ワレチオン、遊離NCO含量=21.80%
- (3) VESTAGON BF1540; Cressac から入手し得るカプロラクタムでブロックしたイソヘキサジイソシアネート、有基イソシアナト含量=15.33%
- (4) TEXANOL; Eastman Chemical Company から入手し得る2,2,6,6-テトラメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート
- (5) メチルイソブチルケトン
- (6) ジブチルジメチルケトン
- (7) DISPABON L-1984; King Industries, Norwalk, Connecticut から入手し得るアクリル重合体ベース増量剤(60%不揮発分)
- (8) RHODAPEX CO-436; Rhodia Chemie から入手し得るスルホン化ノニルフェノールエトキシシレートのアシモニウム塩(30%活性)

【0100】

※ ※ 【表2】

表2

	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24
架橋剤分級表例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
質量 (g)	794.4	813.9	900.1	867.6	841.8	866.9	863.9	900.1	988.1	881.9	901.6	942.2
脱イオン水 (g)	0	44.1	130.0	85.0	105.0	85.0	82.0	40.0	55.0	70.0	55.0	0
ACRYLABAC 255A(1Xg)	19.1	20.7	22.3	23.2	23.1	23.3	23.1	23.0	23.5	23.2	23.4	23.0
粒子径 (nm)												
平均	194	186	182	196	213	207	204	185	187	199	192	204
範囲	133-242	142-238	140-255	148-269	163-297	158-288	156-252	129-236	129-238	131-279	153-248	151-285
直径	201.7	192.2	186.5	211.6	211.8	210.8	212.6	229.6	221.1	201.7	229.9	209.5
有効直径	200	192.8	186.2	216.5	230.5	217.2	214.5	285.3	283.1	206	207	215.5

- (1) Himmey and Smith Company から入手し得るカーボンブラック顔料分散液

【0101】

★ ★ 【表3】

表3

	Ex. 25	Ex. 26	Ex. 27	Ex. 28	Ex. 29	Ex. 30	Ex. 31	Ex. 32	Ex. 33	Ex. 34	Ex. 35	Ex. 36
AUTOPHORETIC 300 Stamer (g)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
脱イオン水 (g)	1134.8	1134.7	1134.7	1138.1	1138.1	1139.5	1139.3	1139.8	1139.2	1139.0	1139.0	1139.7
架橋剤分級表例番号	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	21	21
総質量 (g)	290.2	290.3	290.3	285.1	285.9	285.5	285.7	285.4	285.8	286.0	286.0	285.3

【0102】

【表4】

表 4

	Ex. 37	Ex. 38	Ex. 39	Ex. 40	Ex. 41	Ex. 42	Ex. 43	Ex. 44	Ex. 45
作業者自己所出組成物実測値番号	28	29	30	31	32	33	34	35	36
光沢、60度光沢単位 (1)	95	94	93	21	50	37	7	8	8
NCO/OH 当量比 (DESMODUR N3420 のみ)	0.125	0.125	0.125	0.1875	0.1875	0.1875	0.250	0.250	0.250
NCO/OH 当量比 (VERSTAGOM B71540 のみ)	0	0.0625	0.125	0	0.0625	0.125	0	0.0625	0.125
NCO/OH 当量比 (合計)	0.125	0.1875	0.250	0.1875	0.250	0.1125	0.250	0.3125	0.375

(1) パネル4枚の平均

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

Fターム (参考)

C 0 9 D 163/02

C 0 9 D 163/02

Fターム (参考) 4D076 BB26Z BB95Z CA33 DA31

DE01 DE02 DE05 DC13 EC38

EA13 EB33 EB38 EC07 EC11

EC31

4F100 AB01A AK24B AK53B AL06B

BA02 CA02 EJ05B EJ421

GR07 GR32 JB02 JL08 JN02B

4J03B DB061 DE161 DG261 KAG3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-176449

(43)Date of publication of application : 24.08.2003

(51)Int.Cl. C09D175/04
B05D 1/18
B05D 7/14
B32B 15/08
C09D163/00
C09D163/02

(21)Application number : 2002-238013 (71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.2002 (72)Inventor : BAMMEL BRIAN D

(30)Priority

Priority number : 2001 944267 Priority date : 31.08.2001 Priority country : US

(54) CURABLE AUTODEPOSITION COATING FILM, AUTODEPOSITION COMPOSITION, COATED METAL SUBSTRATE, AND METHOD FOR FORMING COATING FILM ON METAL SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an autodeposition coating material composition and to provide a method for forming a coating film on a metal substrate through the autodeposition of the coating material composition.

SOLUTION: An autodeposition composition for forming a polymer coating film having reduced gloss is produced by using a resin bearing at least one hydroxy group and at least one epoxy group in one molecule, a low-temperature crosslinking agent and a high-temperature crosslinking agent. The resin and the low-temperature crosslinking agent are used to form a reactive prepolymer, which is mixed or emulsified with the high-temperature crosslinking agent thereby the autodeposition composition is prepared. In another method, a hybrid crosslinking agent bearing free isocyanate group that is reactive with the above resin at a relatively low temperature and bearing at least one functional group that is only reactive with the resin at a relatively raised temperature can be used for the formation of the autodeposition composition. The polymer coating film formed by autodeposition on the metal substrate is matte-finished with high resistance to surface defects.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

FIG. 1

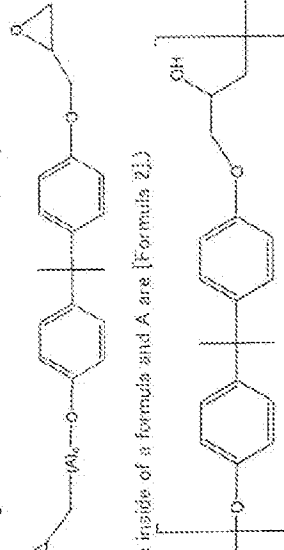
FIG. 1 is a schematic diagram of a cross-linking agent according to the present invention. It shows a central carbon atom bonded to four groups: a hydroxyl group (OH), a hydroxymethyl group (CH₂OH), a hydroxyethyl group (CH₂CH₂OH), and a hydroxypropyl group (CH₂CH₂CH₂OH). The groups are arranged in a cross-like pattern around the central carbon atom.

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

FIG. 2

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.



The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

FIG. 3

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.



The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

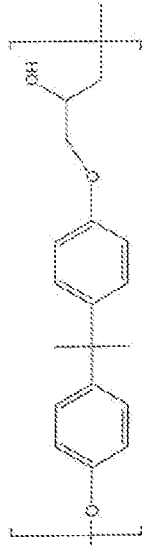
The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.

The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.



The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups. The cross-linking agent is a polyhydric alcohol. It is a compound having at least two hydroxyl groups.



is --- carrying out --- n --- the integer of 1-50 --- expressing --- the self-deposit constituent referring to claim 12 to 17 which is the epoxy resin expressed.

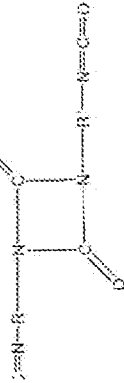
n 19] The self-deposit constituent according to claim 12 to 18 which contains further at one component chosen from the group which consists of an emulsifier, a self-deposit initiator, a coloring agent, a flocculant, ** exhibition agents, and those combination.

n 20] The self-deposit constituent according to claim 14 to 19 in the case of using claim 12 as a cross-linking agent, and a low-temperature cross-linking agent becomes from MDI, TDI, 4,4'-isocyanatobis[phenylene], cyclohexane diisocyanate, and those mixture, and a low-temperature cross-linking agent.

n 21] The self-deposit constituent according to claim 14 to 20 in the case of using claim 12 which an elevated-temperature cross-linking agent has one or more block TOISO cyanate groups, and an elevated-temperature cross-linking agent.

n 22] The self-deposit constituent according to claim 14 to 19 in the case of using claim 13 as a cross-linking agent, and whose at least one functional group which can react are URECH diene radicals, a hybrid cross-linking agent only at this 2nd temperature.

n 23] A hybrid cross-linking agent is [Formula 6].



n 24] The self-deposit constituent given in either [claims 14-19 in the case of using claim 13 as a cross-linking agent, and whose at least one functional group which can react are block TOISO cyanate groups, and a hybrid cross-linking agent only at this 2nd temperature, and] 22 and 23.

n 25] The metal base covered with the self-deposit constituent according to claim 12 to 24, in which the metal base is made of a metal.

n 26] Time amount effective in being the approach of making a coat forming on a metal base, and making the layer which consists this metal base of a reactant prepolymer and an elevated-temperature cross-linking agent on the self-deposit constituent according to claim 14 to 19 in the case of using claim 12 and an elevated-temperature cross-linking agent, and this as a base form, the approach characterized by making it contact, stiffening this layer subsequently, and making this coat form.

n 27] Time amount effective in being the approach of making a coat forming on a metal base, and making the layer which consists this metal base of a reactant prepolymer on a self-deposit constituent given in either [claims 14-19 in the case of using claim 13 and a hybrid cross-linking agent, and] 22-24, and this metal base form, the approach characterized by making it contact, stiffening this layer subsequently, and making this coat form.

n 28] Time amount effective in being the approach of making a coat forming on a metal base, and making the layer which consists this metal base of a reactant prepolymer on a self-deposit constituent given in either [claims 14-19 in the case of using claim 13 and a hybrid cross-linking agent, and] 22-24, and this metal base form, the approach characterized by making it contact, stiffening this layer subsequently, and making this coat form.

n 29] Time amount effective in being the approach of making a coat forming on a metal base, and making the layer which consists this metal base of a reactant prepolymer on a self-deposit constituent given in either [claims 14-19 in the case of using claim 13 and a hybrid cross-linking agent, and] 22-24, and this metal base form, the approach characterized by making it contact, stiffening this layer subsequently, and making this coat form.

[isolation done.]

NOTES *

and that I am not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original text.

* shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

FILED DESCRIPTION

1) Detailed Description of the Invention

1) of the Invention This invention relates to the use for forming the coat (coatings) which is obtained out of the self-deposit on the metal base (metallic substrates) of the self-deposit coating agent (autodeposition coating composition) which uses an epoxy resin as the base, and this agent.

2) Background of the Invention The self-deposit is used on industry for about 30 years about 1960, and now, is well established about the use. About this detail, it is each No. [5,500,460] issued et al.) referring to the official report to a U.S. Pat. No. 3,592,699 official report (Inbrecher et al.), No. 4,108,817 and No. 4,178,400 (above, Leche), No. 4,180,603 (Howell, Jr.), 1,242,575 and No. 4,243,704 (Hail et al.) [Above, D. No. 4,289,828 (Howell, Jr.) and the No. 3,694 (Ahmed) list, for example. This specification is joined by reference to the indication of the patents.

3) A self-deposit constituent usually the gestalt of a liquid, i.e., the active metal front face of the object (objects) into which it is usually in the gestalt of a water solution, an aqueous solution, or water suspension liquid, and was put there. Although it is covered with the adhesive which increases thickness, or the coat (film) of a polymer so that a metal object stops long during a bath. When not in contact with an active metal, this liquid is long duration stability precipitate and the condensation (floculation) which take place to the nature of resin or polymer. An "active metal" is defined as a metal which begins to dissolve automatically in a potential rate, when it puts into this liquid solution or dispersion liquid. The method of making a (coating) form in a surface of metal using this constituent and this constituent is displayed common in this industry, and is displayed in this specification as vocabulary, such as "a self-deposit" or "a self-deposit (see)" constituent, dispersion liquid, an emulsion, suspension, a bath, solution, processing, and an approach. A self-deposit is often contrasted with the electrodeposition which requires connecting to the power source of the direct-current electrical electronic equipment the metal and other objects which are covered although the adhesive (films) alike very well is produced since paint takes place. However, this external current is used in a self-deposit.

4) One approach that the self-deposit coating has so far been manufactured is emulsifying epoxy resin, a cross linking agent, an arbitrary additive, and the mixture containing a solvent. Subsequently this emulsified mixture is distilled, removes a solvent and obtains the self-deposit constituent as a resin particle distributed in water. When using in self-deposit processing, this constituent is hardened and forms the polymer coat excellent in gloss. However, this coat is liable to coat defects (coating defects), such as other defects (defects) which become recessed (craters) and are caused by edge pull back (edge pullback) and existence of the resin matter on a base front face, (it reappears sharply (expression)).

5) A surface of metal especially a zinc content front face, the constituent that can form the self-deposit coat of resistance more to galvanized steel or the porthole of the front face of the station, a defect (blemishes), and the surface discontinuity (surface defects) of other gestalten

further especially, and operation are desired.

[0006] Furthermore, if the usual epoxy resin base self-deposit constituent is hardened, it will usually generate a glossy surface coat. However, not all the end users of this technique desire a glossy front face. Although the further down stream processing and the further additive are generally needed in order to change into the front face which is lustreless of a coat with the usual glass, or is a little glossy, as far using this further process and further additive, avoiding, and avoiding, if it is *** is desirable.

[0007]

[Summary of the Invention] The purpose of this invention is offering the self-deposit coating constituent which becomes depressed and is resistant to the defect caused by edge pull back and existence of the specific matter. In case another purpose of this invention hardens, it is offering the self-deposit approach which forms the self-deposit coat which has the reduced glass.

[0008] If these of this invention and other purposes are followed, the self-deposit constituent of this invention which is in the gestalt of an emulsion or dispersion liquid preferably contains the 2nd cross linking agent which can react only at the resultant which can construct a bridge and (b) this resultant, and the 2nd higher temperature which are generated by the reaction in the 1st temperature of the resin which has both (a) reactivity hydroxyl group and a reactant epoxy group (epoxide groups), and the 1st cross linking agent of reactivity which has an isolation isocyanate group. One desirable [what is higher at least 50 degrees C than the 1st temperature], and high at least 75 degrees C of the 2nd temperature is more desirable. The hybrid cross linking agent which achieves the function of both 1st and 2nd cross linking agents which has both an isolation isocyanate group, a hydroxyl group and/or an epoxy group, and the part (moieties) that can react only at the raised temperature, therefore was described above can also be used.

[0009] The self-deposit constituent of this invention is durable, becomes depressed and can be used for forming the resin coat of the reduced glass which is resistance in the defect resulting from edge pull back and existence of the special material on a processing front face. By using this self-deposit constituent, the metal goods which may have the front face of corrosion resistance [endurance] and may have the further paint film (coatings, paints) etc. can be manufactured.

[0010]

[Detailed Description of the Invention] The inside of the molecule with same self-deposit constituent and operation of this invention -- one or more epoxy groups and (i) (ii) room temperature -- let the resin which has an isolation isocyanate group and one or more hydroxyl groups which can react at the temperature to the temperature raised for a while by the base. The reactant prepolymer component which has the molecular weight raised by use of the function of both the above-mentioned types as compared with the start resinous principle by a primary reaction (preliminary reaction) of the hydroxyl group and the 1st cross linking agent in a low-temperature reaction can be made to generate. This invention sets like 1 voice, and mix or emulsify this reactant prepolymer with the 2nd (it has this prepolymer and functional group which can react only at raised temperature) cross linking agent, and carry out the self-deposit of this under a self-deposit condition, a resin coat is made to form, and, subsequently it is made to harden with heating. In another mode of this invention, the hybrid cross linking agent which has the description of both the 1st cross linking agent and the 2nd cross linking agent is used. The self-deposit coat which the crosslinking reaction (or between [when using a hybrid cross linking agent] each molecules of this reactant prepolymer) between this reactant prepolymer and the 2nd cross linking agent is triggered by the raised temperature in a hardening process, and is resistance and shows low contraction and edge pull back to the small defect in surface deformation by it, and has the reduced glass is formed.

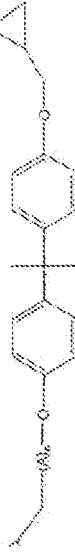
[0011] The reactant prepolymer used by resin this invention can use as the base one or more epoxy resins which have an isocyanate group and one or more hydroxyl groups which can react. This epoxy resin is the common knowledge matter (for example, is indicated by the chapter named "Epoxy Resins" of the 8th volume of The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (encyclopedia of the science of a polymer (Second Edition), and engineering (the 2nd

n). Preferably, the epoxy resin to be used has a hydroxyl group beyond { 1 (a low-temperature reaction sake) } per molecule, and about two epoxy groups.

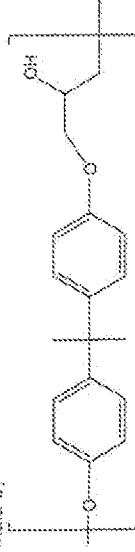
2) An epoxy resin is often described by the type of a main organic part to which 1 and 2-epoxy part is attached. The nonrestrictive instantiation for this core Bisphenol A, Bisphenol F, these analogs placed and replaced with -NH₂ part of numbers { parts / of a bisphenol / one or / -OH }. They are formaldehyde, a phenol, a permutation phenol, and a novolak resins with those amino analogs. Thing, triazine which has at least two nuclei, it is led from organic molecules which have hydantoin and at least two hydroxyl, and/or an amino part, sets to each. The epoxy resin obtained has in a molecule the epoxy parts of a hydrogen and the same number deleted from the hydroxyl and/or amino part in a basic child, arbitrary is -- one or more { the part for a core above-mentioned / 1 and 2-epoxy part / to } -- it be preferably separated by one methylene group. Oligomer with other organic molecules have the oligomer or this monomer, at least two hydroxyl, and/or amino part of these monomers also serves as a main organic part.

3) The epoxy resin used for this invention includes the glycidyl ether of polyhydric phenols, as bisphenol A (especially desirable among a polyhydric phenol), Bisphenol F, bisphenol A D, techol, and resorcinol.

4) Generally it is desirable to mainly use the epoxy resin led from bisphenol A in this invention from economical efficiency and the acquisition ease on commerce. More specifically, epoxy partial content molecule used by this invention is { [0015] which has the following chemical chemistry type preferably.



6) [The inside of a formula and A are {0017}]
mule 6]



3) Carrying out a table, n expresses the integer of 0 to 50. When using this epoxy resin as a resinous principle of this invention, as for n, it is desirable that it is about one to 30 per within the limits so that each molecule may have at least one hydroxyl group. This type may come to hand on commerce of epoxy resin is the mixture of the molecule which usually a little different n value and a little different number of epoxy groups. About 350 ~ about 1 range best the epoxy resin mixture to be used, and it has the number average molecular weight of about 400 ~ about 3000 range preferably. As for the number of averages of the epoxy per molecule in this epoxy resin mixture, it is desirable that it is in the range of 1.7-2.5. It is more desirable that it is in the range of 1.9-2.1. This epoxy resin mixture can contain patch child who is n=0.

9) As a resinous principle of this invention, especially a useful thing is the epoxy resin which indicated to the U.S. applications 09/578,935 (filing date of application: May 25, 2000) under reaction and which carried out chain extension, and joins this specification by reference in the ration.

10) Each epoxy resin molecule is made to react through those epoxy groups using a chain extension agent, and a larger polymer than a start epoxy resin is made to form in average molecular weight in the epoxy resin which carried out chain extension. In this made of this reaction, a start epoxy resin can have comparatively low weight per epoxy equivalent (for

example, about 75 ~ about 400). Although used as a start epoxy resin, especially the glycidyl ether of bisphenol A is desirable. Although a reason is not known well, as compared with the case where the dispersion liquid of this epoxy resin of an unreacted gestalt are only used, the quality and the engine performance of the last self-deposit coat are improved by what is made for an epoxy resin to front-react in this way (pre-reacting). This is being able to say especially when at least one of the epoxy resins is a flexible epoxy resin.

[0021] "A flexible epoxy resin" (flexibilizing epoxy resin) can be defined as an epoxy resin whose reading of durometer Shore D is 45 or less, in case it hardens by itself and diethylenetriamine (DETA). A suitable flexible epoxy resin includes the compound which has at least one epoxy group per molecule, and one or more radicals to which the flexibility of the hardened self-deposit coat can be made to increase. It is the polymethylene chain expressed with long aliphatic series chain [n is size from 3 preferably among a formula, and it is size from 8 more preferably], for example, -(CH₂)_n as a radical to which the above-mentioned flexibility can be made to increase, for example. This polymethylene chain may exist in the principal chain of a flexible epoxy resin, and/or a side chain. A polyester chain (what is especially generated by condensation with aliphatic series diacid, a glycol, or glycol oligomer), polyoxyalkylene chain (for example, the polyether chain expressed with n-OH-R-(CH₂)_m [n is 0-3 among a formula, m is 2 or more than it, and R is H or alkyl]), etc. are mentioned. Especially a desirable flexible epoxy resin is 2 functionality epoxy resin led from the cardanol (it is the phenol which the long-chain unsaturated hydrocarbon radical permitted, and obtained from a cashew nut oil) which has about 350 weight per epoxy equivalent.

[0022] This invention sets like 1 voice and average molecular weight increases at least 100% by at least 200% of chain extension as compared with the average molecular weight of the beginning of the epoxy resin of a start, or the combined epoxy resin more preferably. The chain extension agent should have these epoxy groups, such as a hydroxyl group, a carboxylic acid, and a carboxylic anhydride, and at least two functional groups which can react in this way. This invention sets like 1 voice and chain extension agents are polyhydric phenols, such as bisphenol A. (It may receive from Milliken Chemical) The alkoxyl-ized polyhydric phenol of S/NFAC8809 grade can also be used as a chain extension agent. As a suitable chain extension agent, dicarboxylic acid, such as an adipic acid, is mentioned further.

[0023] This invention sets like 1 voice and the diglycidyl ether of polyhydric phenols, such as bisphenol A, is used combining the chain extension agent which has flexible segments, such as one or more polymethylenes, polyester, or a polyoxyalkylene segment, for example, polyether polyols, such as a polypropylene glycol, polyester polyol (hydroxy ***- or carboxylic-acid end), a dimer fatty acid, long-chain dicarboxylic acid (for example, decanedioic acid), long-chain diol (for example, 1, 12-Decan diol), etc. can be used.

[0024] Extent of the condensation (namely, chain extension) which is used as a resinous principle of the self-deposit coat of this invention and for which a resultant is asked adjusts the amount of the chain extension agent used to an epoxy resin. However, the amount of an epoxy resin is kept general to the excess of whenever [middle] from few excesses to the amount of a chain extension agent. For example, the equivalent of the epoxy group in this epoxy resin is made larger about 5% to about 50% than the equivalent of the active hydrogen radical in this chain extension agent. The resultant generated in this way has an unreacted epoxy group (that is, a resultant is epoxy functionality). This resultant also has the hydroxyl group (-OH) which existed in the first epoxy resin or was generated as a result of the reaction between a chain extension agent and the epoxy group of an epoxy resin.

[0025] It is made to react temperature and time effective in causing the condensation of extent and chain extension which can ask for this epoxy resin and a chain extension agent, for example, 1 voice of this invention -- like -- setting -- the weight per epoxy equivalent of start epoxy resin regain -- about 75 -- although it is about 400 -- comparing -- the weight per epoxy equivalent of a resultant -- at least -- about 1000 -- it becomes about 1500 range at least preferably. These conditions could be optimized without conducting an unjust experiment, although they change with the relative responsiveness and other factors of this component.

[0026] It is needed in order to shorten reaction time and/or to make reaction temperature low.

catalyst which can promote the reaction of the epoxy group and chain extension agent which is called for example, a phosphine, an amine, or other alkali can be used. A reaction can be formed under existence of an epoxy resin and the solvent which can dissolve both chain extension agents for example, an inactive organic solvent etc., (for example, aromatic acetone, a ketone). In a mode with this invention, although it may exist as it is when using a self-deposit constituent which remains without some starting material reacting and gives a resultant on these specifications, it is still satisfactory.

7] In one desirable mode of this invention, it provides making the water emulsion of this test form, and the resultant led from an epoxy resin and a chain extender agent is mixed. The solution of the resultant to one or more organic solvents is made to emulsify with a resin or more existence of an emulsifier, and an organic solvent content middle size is prepared, even if the organic solvent used at this emulsification process is the same as the organic solvent used for making an epoxy resin and a chain extender agent react they differ. The component expected others (leveling agents), such as a cross linking agent, a surfactant (coalescing agents), and a flow modifier (as exhibition agent) (flow control additives), can also be put into this emulsion as a component separately added to this emulsion as a component beforehand dissolved in the organic (solvent) phase. Preferably, subsequently this organic solvent is removed from an emulsion by distillation or the same approach.

8) the resin which has both a hydroxyl group and an epoxy group as the low-temperature linking agent above was carried out --- ambient-temperature --- it is made to react with the cross linking agent at the temperature raised a little. The 1st crosslinking agent increases molecular weight of resin, without affecting unfairly the capacity it is incapable to the reaction coat which reacts with this hydroxyl group, hardens when it heats to the temperature to which the reactant prepolymer obtained by it was raised, and is durable. In this order to make it some unreacted hydroxyl groups remain in a reactant prepolymer in the viable mode of this invention, a NCO/CH ratio is smaller than about 1, and is made it is more able and smaller than about 0.5.

g] a thing useful as the 1st cross linking agent in this invention --- desirable --- at least two isocyanato groups per molecule --- it is --- the hydroxy group of an epoxy resin, and temperature lower than 100 degrees C --- for example, it has preferably the isolation isocyanato group of the range of 15 degrees C --- about 90 degrees C which the range of about 15 degrees C up to 80 degrees C is the temperature of the range of 18 degrees C - 25 degrees C most preferably, and can react. As an example of the low-temperature cross linking agent suitable for this invention, aliphatic series and aromatic series poly isocyanate are mentioned. Totally diisocyanate is desirable and is mentioned as what has especially desirable MDI, TDI, isophorone diisocyanate, cyclohexane diisocyanate, etc.

01) is being desirable, in order to make easy the low-temperature reaction between the resin and the catalyst, a low-temperature cross linking is needed in order to make a reactant prepolymer generate, and a low-temperature catalyst for the cure or more catalysts can be added. As an example of a suitable catalyst, the catalyst for the reaction of well-known isocyanate / hydroxyl reactions, such as a fusible metal catalyst and salt is mentioned. The desirable catalyst for a low-temperature bridge formation process is alkyl stannoxane (stannoxanes), such as acetylacetone zinc and ITA alkyl stannoxane, a diethyl tin, IRAL ester, acetyl zinc acetate, and diethyl tin oxide.

the above mechanism, a hydroxyl group, an ester, and an epoxy group. [11] A reactant prepolymer generated by the reaction of a low-temperature cross linking agent and this resin. A part of this reactant prepolymer [at least] consists of a condensation product generated by the reaction with at least two molecules of this resin that has both one low-temperature cross linking agent molecule, hydroxyl group, and epoxy group. In this way, though this prepolymer has larger number average molecular weight than the original resin, it reacts at the 2nd cross linking agent and the raised temperature. Although not necessarily valid by the theory, the increase of viscosity, therefore flow resistance (resistance to flow) of a media object (formulation) are increased by the condensation of a low-temperature cross linking agent and resin. Consequently, when the self-deposit constituent obtained is finished, it is not only the reduced gloss but the effectiveness of the fall of good edge covering and reaction formation, and the resistance to a particle impurity.

[0033] the raised temperature [in $^{\circ}$ in the 2nd cross linking agent used by elevated-temperature cross linking agent, this invention / the epoxy of a reactant prepolymer, or the hardening phase of a hydroxy art and this processing] --- for example, at least 100 degrees C comes out, and a chisel reaction is carried out. Even if a desirable elevated-temperature cross linking agent is put on the comparatively acid environment of not only a hydroxyl group but a self-deposit bath constituent it is considered that the epoxy group (react) which may remain in a reactant prepolymer and which is not spoiled reacts. It is thought that it hydrolyzes and all these all { most or } generate a hydroxyl group. Furthermore, probably, some hydroxyl groups at least which can be used for crosslinking reaction, such as esterification, etherification, and urethane formation, usually exist, even if an epoxy group remains as it is.

[0032] Although the addition reaction of the elevated-temperature cross linking agent can be preferably carried out to an epoxy group and/or a hydroxyl group quickly only when it heats, it is most or a molecule which is not shown at all about reactivity to this part at temperature lower than 100 degrees C. This cross linking agent is sometimes called a latency curing agent (latent curatives) in this industry, the example of a desirable elevated-temperature cross linking agent -

(a) -- the molecule which has at least two epoxy and/or a hydroxyl reactivity functional group, for example, an amine, an amide, an imine, a thiol, the hydroxyl, carboxyl, a carboxylic anhydride, etc., and (b) -- the molecule which has at least two block TOISO cyanate groups is included. In this block TOISO cyanate group, although it does not react at the rate of the [which the isocyanate group is blocked by the usual blocking agent, is internally blocked by formation of URETHI done structure (urethidone) consequently is visible at a hydroxyl group and a room temperature as for a block TOISO cyanate group], if it heats to the temperature exceeding 100 degrees C, a block will separate and it will react quickly with this radical. The example of this block TOISO cyanate is indicated by the U.S. Pat. No. 5,503,480 official report and the U.S. Pat. No. 6,098,806 official report, and joins this specification by reference in these indications.

[0034] When it describes briefly the block TOISO cyanate of a U.S. Pat. No. 3,500,480 official report and a U.S. Pat. No. 6,096,909 official report is a general formula [0035]



[0526] Among a formula whether X and X' is a univalent radical generated by removing independently the hydrogen atom ionized most easily from an amine, alcohol, an amide, or an oxime molecule, respectively) it joins together mutually and X and X' forms DPEC-HI (diene, R and R' or independently, respectively) From the oxy-hydrocarbons which has all the oxygen atoms that exist from a hydrocarbon in a carbonyl group Are led by removing two hydrogen atoms which have not been combined with the same carbon atom, a divalent hydrocarbon part or a divalent carbonyl hydrocarbon part --- it is --- this divalent hydrocarbon part or a carbonyl hydrocarbon part --- the carbon number of 2-20 --- having --- except for aromatic series and carbonyl partial saturation --- partial saturation --- not having --- and m --- the integer of 0-20 --- it is the integer of 1-15 preferable. It is chosen out of the molecule expressed.

C. To interpret the data in column 6 of the tabular expression, [0037] or [being preferably the same] --- or the blocking radical X which joins together and forms URECH_2 dione, and X' can be drawn from suitable aliphatic series, alicyclic, aromatic series, or alkyl aromatic series; malonitrile, the malonamide, monamine, or a mono-*o*-amine. Ketoxime is useful especially when an AMBU (locking/unlocking) with a comparatively low temperature of about 120 degrees C is desired, as [lead / from the lactam and/or benzotriazol of $\bar{\alpha}$ -amino hexanoic acid / when the AMBU locking in a substantial rate is wanted to happen only at the temperature of 180 degrees C or more] --- the failure was carried out in these dimensions --- if radicals and/or a blocking radical more stable in an acid is desirable.

[0038] VESTAGON Especially the use as a cross linking agent of the isocyanate blocked by

added component. Although a solvent component can act as a flocculant in a certain case, the most, it is not considered to contribute to giving a desirable property to the last self-deposit constituent. However, a desirable solvent is not an especially effective flocculant, when independently.

1) A solvent component is removable from an emulsion with vacuum distillation. However, a solvent does not reduce the technical advantage of the last self-deposit constituent of the invention; in many cases, it may leave it as it is into this self-deposit constituent. This solvent is usually driven out between the raised temperature in the hardening phase in and of self-deposit processing.

2) But a desirable solvent is the mixture of the aromatic hydrocarbon of the (i) carbon atoms 8-10, and the ketone of the (ii) carbon numbers 3-8. The amount of the solvent usually used for mixing the above-mentioned matter is at least 10 mass % of the sum total of the component except water. But desirable solvents are toluene and methyl isobutyl ketone (MIBK).

3) Generally existence of the flocculant component in the self-deposit constituent of this invention is desirable. Preferably, this component is chosen from the mono-ether and mono-ester glycol and the glycol which has at least one end hydroxyl group preferably. Although the mono-ether of ethylene glycol could come to hard easily and was effective in the reduction in the (blistering reduction), use is restricted by the antipollution bill in many districts, and a thing was found out for the inclination which destabilizes the emulsion currently over formed into the product of this invention from the propylene glycol mono-ether, ethylene glycol and the phenyl mono-ether of the propylene glycol mono-ether, especially glycol ethers are desirable in this class. When using the glycol mono-ether, the total solids in constituent are within the limits of about 5 - 30% of abbreviation preferably, and the rate in inside of the self-deposit liquid constituent of this invention is within the limits of about 18 - of abbreviation more preferably.

4) When the maximum corrosion resistance is searched for in an end product, desirability ceases a little from the mono-ether, but generally, mono-ester is desirable, when adaptation in numerical efficiency and/or a severe solvent emission standard is more important than the maximum corrosion resistance effectively therefore by low concentration. Especially desirable mono-ester is 2, 2, and 4-trimethyl-1, 3-bis (1 and 3-pentanedio) mono-2-methyl propionate. When it reaches and other mono-ester uses it, it is desirable to make it exist in at least 0.5% of the whole self-deposit liquid constituent, it is more desirable to make it exist in about 1 to ten % of amount, and it is much more desirable to make it exist in about 2.5 to five % of amount.

5) The "prepolymer" of ***** of a reactant prepolymer can be manufactured by mixing 1) group and a hydroxyl group at the 1st temperature which is less than 100 degrees C preferably. Like ****, the 1st temperature is within the limits of about 15 degrees C - about 90 degrees C preferably, is within the limits of about 15 degrees C - about 80 degrees C more preferably, and is within the limits of about 18 degrees C - about 25 degrees C most preferably. Fact time and conditions should be chosen so that the "prepolymer" resultant which this and a low-temperature cross linking agent react (it is shown by the increment in the molecular weight of resin like), and make the purpose may be generated. A hybrid cross linking it can make it react with resin under the same conditions. The catalyst which makes the reaction an urethane catalyst known in the present fields, such as a tin compound, can be used in or to promote isocyanate / resin reaction.

6) Covering processing of actualization of this invention of self-deposit processing preferably (a) - a prepolymer coat (the component of everything [coat / this] but the specification of a self-deposit bath constituent ---) of the thickness beforehand decided on the surface of metal in object which has an active metal front face, and said self-deposit constituent Make it tact, separate from contact to a self-deposit bath constituent sufficient time amount for making it form, and the surface of metal by which (b) covering was carried out, and the (c) face of metal is raised, the case where especially an elevated-temperature cross linking

agent is used --- the cross linking agent --- containing --- **** --- Although absorbed, it consists of a process in which remove or from the part of the component of the **** constituent which has not been stuck (unadhered) stuck from that of a coat, heat at least the front face which subsequently carried out (d) rinsing a little, and a final hardening coat is made to form. Although not necessarily bound by the theory, if the damp adhesion coat is heated, it will be thought that the prepolymer and elevated-temperature cross linking agent exist in dispersion liquid react, and a thermosetting polymer matrix (thermoset polymeric matrix) is formed.

[0057] Usually, before applying a self-deposit constituent, it is desirable to degrease and rinse a surface of metal. The technique of common use of a degreasing [degrease a surface of metal and] sake can be used for this invention. Although rinsing can be performed by exposing to a stream, it is the usual ambient temperature and usually carries out underwater by being preferably immersed for 20 to 50 seconds for 10 to 120 seconds.

[0058] Any approaches are employable in order to contact a surface of metal and the self-deposit constituent of this invention. For example, immersion (for example, dipping), a spray, roll coating, etc. are included. Usually, immersion is desirable.

[0059] the contact to an active metal front face and the self-deposit bath constituent of this invention --- desirable --- about 0.5 - they are about 1 - about 3 minutes more preferably for about 10 minutes. As for contact, it is [about 10 - 50 micrometers of abbreviation] preferably desirable to carry out time when the last thickness of film of about 18 - 25 micrometers of abbreviation is obtained more preferably.

[0060] It can make the rinse underwater which uses the reagent which can trigger the further desirable reaction in the formed coat arbitrarily, or can embellish this coat after a halt of contact between the damp covering front face and most of damp self-deposit bath constituents contain. It is possible to also make the paint film which became wet after rinsing [water] this reagent contact. Although the damp paint film which can generally heat the self-deposit bath constituent of this invention after an easy rinse which uses tap water or deionized water, and can give the last coat of good quality is made to generate As [indicated / the corrosion resistance of a hardening coat / by the U.S. patent application 6961/No. 252,799 specification (these join this specification by reference in the stereo) for which it applied to the U.S. patent application 6961/No. 578,935, and November 22, 2000 for which it applied on May 25, 2000.] By rinsing using the water solution containing alkaline-earth-metal compounds, such as a calcium nitrate, it is further improvable.

[0061] As for the last heating of the self-deposit coat which carried out after treatment of the humid self-deposit coat or this which was raised arbitrarily, it is desirable to carry out at temperature higher than 100 degrees C, curing temperature --- an elevated-temperature cross linking agent --- or it must be high to sufficient extent to perform the reaction of the epoxy of the hybrid cross linking agent residue in this prepolymer and a hydroxyl reactivity functional group, and the epoxy group and/or hydroxyl group that exist in a self-deposit coat, whenever [for drying and stiffening a coat / last staying temperature] --- general --- at least --- the temperature within the limits of about 100 degrees C - about 300 degrees C --- desirable --- the temperature between about 130 degrees C and 240 degrees C --- carrying out --- heating time --- general --- about 3 - they may be about 10 - about 30 minutes preferably for about 60 minutes.

[0062] Heating can be performed on a multistage story if needed, about [for example,] --- in the 1st step which continues for 5 - about 15 minutes, the great portion of water which heats a covering base in peak temperature of about 55 degrees C - about 65 degrees C, and remains in a coat is flashed --- making (flash off) --- about --- in the 2nd step which continues for 30 - about 60 minutes, a covering base is heated in peak temperature of about 175 degrees C - about 195 degrees C. Next peak temperature is made to reach within about 10 minutes after termination of the 1st heating phase preferably.

[0063] once it cools --- finishing with the smooth hardening coat of this invention not shining --- being shown --- all edges --- good --- covering --- "pull back" (pullback) from a covering edge --- most --- or there is completely nothing. Although not necessarily bound by the theory, a bridge is constructed in small surface discontinuity and the particle under deposit processing, and it is

tered by the higher molecular weight of reactant "prepolymer" for the viscosity of the which carried out the self-deposit to increase to sufficient extent to keep adjustment sional through an after [a deposit] resin and desiccation/hardening processing.

[] The self-deposit constituent of application this invention can be used for processing the face of steel parts, such as iron, zinc, an iron alloy, a zinc alloy and various components, for pla, automobile sheet components, autsparts, and components (cash-drawer rail etc.) of ure (a shock absorber, a jack, a leaf spring, suspension components, bracket, etc.). cially. Self-deposit paint is suitable for the inside-of-a-house metal furniture exposed to and a surface impact, for example, a filing cabinet, the filing shelf, especially the desk, etc. 3) The mode of this invention explained above can be expressed including a desirable thing, I more desirable thing, etc. as follows.

the resin and the cross linking agent beyond (b1) which have one or more [per molecule] y groups, and one or more hydroxy groups. (a) At least one of these the cross linking ts it has the hydroxy group of this resin, and two or more isolation isocyanate groups which react per molecule and at the 1st temperature. At least one [moreover,] of these the cross g agents The coat which contains the resultant of this resin and the cross linking agent h has one or more functional groups which can react only at the 2nd temperature higher per molecule and the 1st temperature and which hardened and carried out the self-deposit.

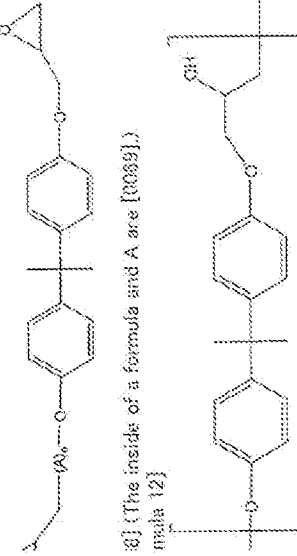
(1) (2) this --- resin --- a polyhydric phenol --- glycidyl ether --- flexibility --- an epoxy resin --- one --- a molecule --- per --- a hydroxy group --- a carboxylic acid --- a carboxylic dride --- and --- those --- combination --- from --- choosing --- having --- at least --- two --- epoxy --- reactivity --- a radical --- having --- a chain --- extension --- an agent --- ting --- making --- things --- obtaining --- having --- the above --- (--- one ---) --- a publication ardering --- self --- a deposit --- having carried out --- a coat . he coat according to claim 2 whose polyhydric phenol is bisphenol A and which hardened carried out the self-deposit

he coat in which the above (2) which is glycidyl ether drawn from cardanol, or (3) cations hardened, and the flexible epoxy resin carried out the self-deposit.

he coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (2) - (4) which is a ydic phenol, and the chain extension agent carried out the self-deposit.

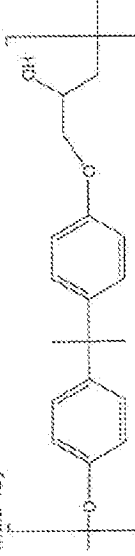
This resin is a chemical formula [0067].

mula 11]



(3) [The inside of a formula and A are [0089].]

mula 12]



(4) a table --- carrying out --- n --- the integer of 1-60 --- expressing --- the coat which the isation hardened to either of above-mentioned (1) - (3) expressed, and carried out the self-deposit.

The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (6) which is a k TOISO cyanate group, and at least one of this resin and the functional groups which can it carried out the self-deposit only at the 2nd temperature higher than the 1st temperature.

(8) The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (7) which has two or more [per molecule] block TOISO cyanate groups, and at least one cross linking agent carried out the self-deposit.

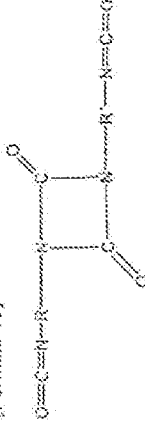
[0071] (9) The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (8) chosen from the group which consists of aliphatic series and aromatic series poly isocyanate, and at least one cross linking agent carried out the self-deposit.

(10) The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (8) chosen from the group which consists of MDI, TDI, HMDI, isophorone diisocyanate, bicyclohexane diisocyanate, and those mixture, and at least one cross linking agent carried out the self-deposit.

(11) the --- one --- temperature --- being high --- the --- two --- temperature --- this --- resin --- reacting --- containing --- a functional group --- at least --- one --- a --- an amine --- an amide --- an imine --- a thiol --- hydroxy one --- * --- carboxyl --- a carboxylic anhydride --- and --- these --- combination --- becoming --- a group --- from --- choosing --- having --- the above --- (--- one ---) --- (--- ten ---) --- either --- a publication --- hardening --- self --- a deposit --- having carried out --- a coat .

(12) At least one of the cross linking agents is [0072].

[Formula 13]



[0073] [R and R' is independently chosen from an aliphatic series radical, an alicyclic radical, an alkyl aromatic series radical, or an aromatic series radical among a formula] The coat which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (11) which has structure, and carried out the self-deposit.

(13) The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (12) which has URECHL diene structure, and at least one of the cross linking agents carried out the self-deposit.

(14) The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (13) obtained by dimerization of the poly isocyanate, or 3 quantification, and at least one of the cross linking agents carried out the self-deposit.

[0074] (15) The coat in which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (14) which is isocyanato group content (URECHL diene, and at least one of the cross linking agents carried out the self-deposit.

(16) The coat which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (15) combined with the surface of metal, and carried out the self-deposit.

(17) The coat which the publication hardened to either of above-mentioned (1) - (16) which has the thickness of about 5-80 micrometers, and carried out the self-deposit.

[0075] (18)

Water, b (4) The reactant prepolymer which consists of a resultant of the resin which has an isolation isocyanato group and at least one hydroxy group which can react at at least one epoxy group and the 1st temperature, and the low-temperature cross linking agent which has this hydroxy group and the isolation isocyanato group which can react at the (3) this 1st temperature. And c Self-deposit constituent which contains the elevated-temperature cross linking agent which can react with this reactant prepolymer only at the 2nd temperature higher than this 1st temperature

[0076] (19) The self-deposit constituent of the above-mentioned (16) publication obtained by making the chain extension agent containing at least two epoxy reactivity radicals chosen from the epoxy resin whose resin is diglycidyl ether which is a polyhydric phenol, a flexible epoxy resin and a hydroxy group, a carboxylic acid, carboxylic anhydrides, and those combination react.

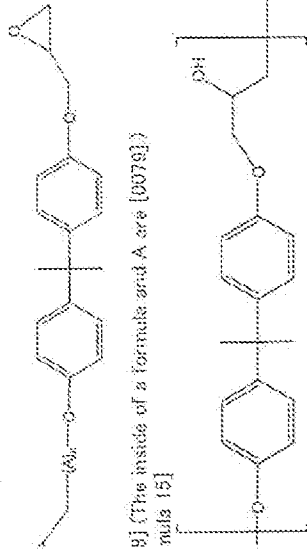
The self-deposit constituent of the above-mentioned (19) publication whose epoxy resin is diglycidyl ether of bisphenol A.

A self-deposit constituent the above (19) which is glycidyl ether to which a flexible epoxy is led from cardanol, or given in (20).

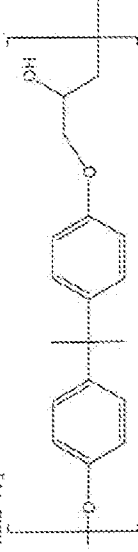
A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (19) - (21) whose chain extension agents are polyhydric phenols.

Resin is a general chemistry type [0077].

Formula 14)



8) (The inside of a formula and A are [0079].)



Q) a table --- carrying out --- n --- the integer of 1-50 --- expressing --- a self-deposit constituent given in either of above-mentioned (18) - (22) which is the epoxy resin expressed. A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (18) - (23) which contains at least one component chosen from the group which consists of an amulsifier, a self-deposit accelerator, a coloring agent, a flocculant, a* exhibition agents, and those combination. A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (19) - (24) chosen from the group which a low-temperature cross linking agent becomes from MDI, TDI, HMDI, isocyanate, cyclohexane diisocyanate, and those mixture.

1) (28) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (18) - (25) in which an elevated-temperature cross linking agent has one or more block TOISO cyanate groups.

A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (18) - (26) in the gestalt in the reactant prepolymer and the elevated-temperature cross linking agent emulsified or isolated.

The above (18) Metal base covered with the self-deposit constituent of a publication by or of - (27).

2) (29) Time amount are the approach of making a coat forming on a metal base, and active in making the layer which consists of a reactant prepolymer and an elevated-temperature cross linking agent form on a self-deposit constituent given [this metal base] in or of above-mentioned (18) - (27) and this metal base, the approach characterized by making it contact, stiffening this layer subsequently, and making this coat form.

The approach of the above-mentioned (28) publication that a self-deposit constituent gives a self-deposit accelerator further.

An approach the above (29) which hardens at the temperature between about 150 degrees and 240 degrees C. or given in (30).

13) (32)

er. And b () A) At least one epoxy group At the 1st temperature, and an isolation isocyanate to At least one functional group which can react The resin which it has (i) It is the reactant polymer which consists of a resultant of this resin and the hybrid cross linking agent which both at least one functional group which can react with this 1st temperature only at the 2nd temperature higher than this resin, at least two isolation isocyanate groups which can react, and 1st temperature The self-deposit constituent which contains the reactant prepolymer which at least one with this resin with the unreacted gestalt of the functional group which can

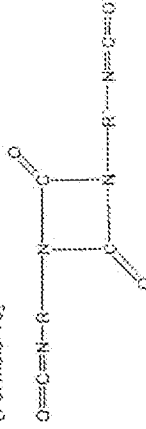
react only at this 2nd temperature.

(33) The self-deposit constituent of the above-mentioned (32) publication which furthermore contains a self-deposit accelerator.

(34) A self-deposit constituent the above (32) whose at least one functional group which can react with this resin only at this 2nd temperature is a URECHL diene radical, or given in (33).

(35) A hybrid cross linking agent is [0084].

[Formula 16]



[0085] It is the self-deposit constituent according to claim 32 to 34 which has the structure of (R and R' is independently chosen from an aliphatic series radical, an allylic radical, an alkyl aromatic series radical, or an aromatic series radical among a formula).

(36) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (32) - (35) which obtains a hybrid cross linking agent by dimerization of the poly isocyanate, or 3 quantification.

(37) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (32) - (36) in the gestalt which the reactant prepolymer emulsified or distributed.

(38) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (32) - (37) whose at least one functional group which can react with this resin only at this 2nd temperature is a block TOISO cyanate group.

[0086] (39) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (32) - (38) obtained by making the chain extension agent containing at least two epoxy reactivity radicals chosen from the epoxy resin this whose resin is diglycidyl ether which is a polyhydric phenol, a flexible epoxy resin and a hydroxyl group, a carboxylic acid, carboxylic anhydrides, and those combination react.

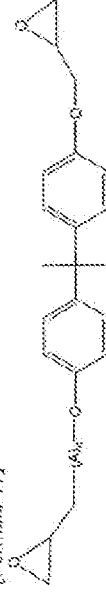
(40) The self-deposit constituent of the above-mentioned (39) publication whose epoxy resin is diglycidyl ether of bisphenol A.

(41) A self-deposit constituent the above (39) which is glycidyl ether to which a flexible epoxy resin is led from cardanol, or given in (40).

(42) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (39) - (41) whose chain extension agents are polyhydric phenols.

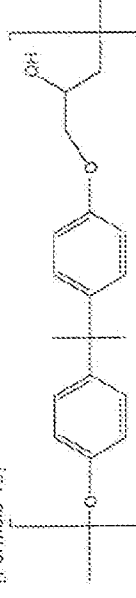
(43) Resin is a general chemistry type [0087].

[Formula 17]



[0088] (The inside of a formula and A are [0089].)

[Formula 18]



[0093] a table --- carrying out --- n --- the integer of 1-50 --- expressing --- a self-deposit constituent given in either of above-mentioned (32) - (42) which is the epoxy resin expressed. (44) A self-deposit constituent given in either of above-mentioned (32) - (43) which contains

	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
3	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
4	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
5	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
6	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
7	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
8	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
9	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
10	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131
11	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
12	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157
13	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170
14	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183
15	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196
16	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209
17	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222
18	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235
19	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248
20	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261
21	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274
22	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287
23	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
24	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313
25	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326
26	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339
27	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352
28	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365
29	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378
30	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391
31	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404
32	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417
33	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430
34	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443
35	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456
36	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469
37	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482
38	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495
39	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508
40	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521
41	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534
42	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547
43	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560
44	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573
45	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586
46	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599
47	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612
48	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625
49	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638
50	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651
51	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664
52	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677
53	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690
54	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703
55	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716
56	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729
57	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742
58	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755
59	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768
60	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781
61	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794
62	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807
63	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820
64	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833
65	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846
66	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859
67	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872
68	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885
69	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898
70	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911
71	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924
72	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937
73	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950
74	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963
75	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976
76	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989
77	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002
78	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015
79	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028
80	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041
81	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054
82	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067
83	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080
84	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093
85	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106
86	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119
87	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132
88	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145
89	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158
90	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171
91	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184
92	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197
93	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210
94	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223
95	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236
96	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249
97	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262
98	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275
99	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288
100	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301
101	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314
102	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327
103	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340
104	1341	1342	1343	1344	1345								

